

T/824

b 15470544

x 18905171

" APLICACIONES ANALITICAS DE LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLIN'-  
ALDEHIDO"

por

Amparo Garcia de Torres

Visado en Sevilla a 24  
de Julio de 1974



EL PADRINO Y DIRECTOR

F. Pino

Fdo : Francisco Pino Perez  
Catedratico-Director del  
Departamento de Quimica  
Analitica de la Universi-  
dad de Sevilla.

Trabajo presentado para  
aspirar al grado de Doc-  
tor en Ciencias, Sección  
de Quimicas.

Sevilla 24 de Julio 1974

Amparo Garcia

EL CO-DIRECTOR

~~Miguel Valcarcel~~

Fdo : Miguel Valcarcel Cases,  
profesor Adjunto del Departa-  
mento de Quimica Analitica de  
la Universidad de Sevilla

Fdo: Amparo Garcia de Torres  
Licenciada en Ciencias Qui-  
micas.

DON FRANCISCO PINO PEREZ, CATEDRATICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CERTIFICO : que el presente trabajo de investigación titulado " Aplicaciones analíticas de la ecina del 3-hidroxi-picolinaldehído" que constituye la Memoria que presenta D<sup>a</sup> Amparo Garcia de Torres para aspirar al grado de Doctor en Ciencias ( Sección de Químicas ), ha sido íntegramente realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo mi dirección y la co-dirección del profesor Adjunto adscrito al mismo, Dr. D. Miguel Valcarcel Cases.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla a Julio de 1974.



F. Pino

A mi Maestro, Prof. Dr. D. Francisco Pino  
Perez, Pedrino y Director de esta Tesis, a quien  
debo gran parte de mi formación científica, por  
su valiosa orientación y constante estímulo.

Al Dr. D. Miguel Valcarcel Cases por su ines-  
timable cooperación en la realización de este  
trabajo.

Al Dr. D. J.M. Cano Pavon y a todos mis com-  
pañeros de Laboratorio.

mi más profundo y sincero agradecimiento.

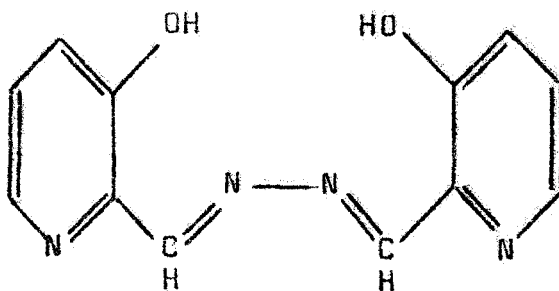
A mis padres



INTRODUCCION

## OBJETO DE LA TESIS

El objeto de esta Memoria es el estudio de las posibilidades analíticas de la acina del 3-hidroxipicolinaldehído

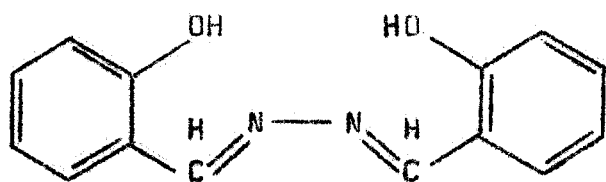


3-OH-PAA

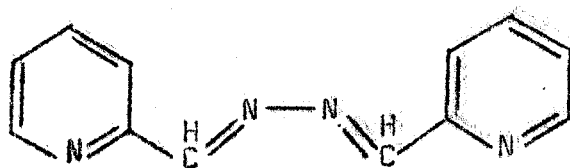
sustancia que se ha aislado por primera vez en nuestro Departamento. Se describen sus propiedades : síntesis, solubilidad, características espectrales, reaccionabilidad, etc. Se aplica fundamentalmente a la determinación fotométrica de iones metálicos con los que forma complejos fuertemente coloreados. Así se describen procedimientos selectivos y muy sensibles para la determinación de trazas de cobalto, níquel, cobre, mercurio, cinc y cadmio. Se estudia con detenimiento las reacciones de estos iones con la 3-OH-PAA en disolución, a fin de lograr las condiciones más favorables para el desarrollo del color, tanto

en disolución acuosa, como mediante la técnica de la extracción con disolventes orgánicos.

Con fines comparativos se han aislado y estudiado las acinas del salicilaldehído y picolinaldehído



SAA



PAA

que están estructuralmente relacionadas con el reactivo principal. Poseen por separado los dos grupos, nitrogénos piridínicos y grupos hidroxilos, que determinan su capacidad de formación de quelatos; aparte del grupo acínico que es común a las tres. De su comparación, se deduce que la presencia conjunta de los nitrogénos piridínicos y los grupos hidroxilos es indispensable para la formación de quelatos solubles de interés fotométrico.

.. ..



con la acina de la 2-piridil-cetona aplicando esta reacción al análisis de hierro en efluentes industriales (6). En la actualidad se está llevando a cabo (7) un estudio sistemático de la reaccionabilidad de cartocce acinas de este tipo con el ión Pd(II), para la determinación fotométrica de este elemento; resulta de un especial interés la reacción entre este ión y la acina del picolin-aldehído, con la que forma tres complejos : 1:1, 2:1, y 3:1 , según el pH y las condiciones del medio. También se estudia actualmente la determinación de trazas de hierro con la acina de la fenil-piridil-cetona (8).

En contraste con el tipo de acinas objeto de las investigaciones de nuestro Departamento, las acinas cíclicas han sido profusamente estudiadas como reactivos fotométricos de iones metálicos y como indicadores volumétricos.

.. ..

La acina del 3-hidroxi-picolinaldehído ha resultado ser un excelente reactivo analítico, reacciona con numerosos iones metálicos dando quelatos solubles fuertemente coloreados. Su amplia reaccionabilidad contrasta con las demás acinas acíclicas aromáticas, perdiendo por tanto selectividad, aunque en ciertos casos mediante la variación de las condiciones de operación se logra determinaciones selectivas.

Una característica común a todos los complejos coloreados es su alta absorptividad molar ( 20.000 a 50.000  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ). Los métodos fotométricos, por tanto, son muy sensibles.

Es también un hecho común a todos estos complejos la estrecha zona de pH para su formación óptima, que algunos casos resulta ser un inconveniente, sobretodo si esta zona está comprendida entre  $\text{pH} = 6$  y  $8$ , en otros la existencia de un tampón adecuado evita esta posible causa de error.

La extracción de los diversos complejos metálicos se han ensayado con más de veinticinco disolventes orgánicos y únicamente el alcohol bencílico es el extractante que permite la extracción cuantitativa, con la única excepción de la extracción del complejo de  $\text{Cu(I)}$  que se realiza en nitrobenceno. En todos los casos la extracción es más favorable si la acina está disuelta previamente en el extractante.

ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE...

## CAPITULO I

CARACTERISTICAS DE LA ACINA DEL  
3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO. COMPA-  
RACION CON LAS ACINAS DEL SALICIL-  
ALDEHIDO Y PICOLINALDEHIDO.

## I.1. SINTESIS DE LOS REACTIVOS

### I.1.1. ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO ( 3-OH-PAA )

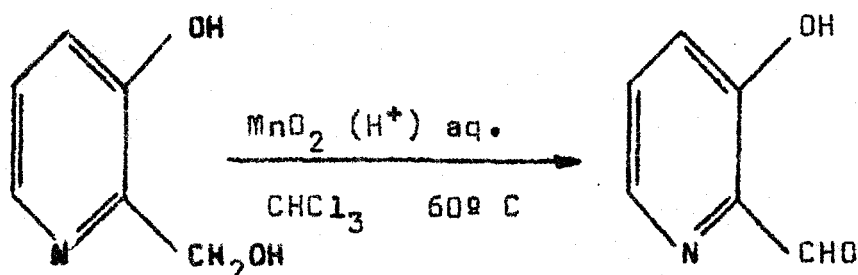
#### I.1.1.1. Obtención del aldehido

En el estudio que se viene llevando a cabo en nuestro Departamento se examinan las propiedades analíticas de compuestos orgánicos derivados de la condensación de varias aminas y compuestos carbonílicos. Estos últimos han podido conseguirse siempre como productos comerciales y es ésta la primera vez que se obtiene previamente el aldehido, ya que no existía en el comercio.

Los aldehidos de la piridina han sido siempre difíciles de aislar, ya que por suave que fuera la oxidación siempre se llegaba a los compuestos carboxílicos. Los primeros fueron obtenidos en 1950 mediante el empleo de aire en presencia de molibdeno y vanadio y (u) óxido de selenio, como agente oxidante a partir de las correspondientes picolínicas. Se propusieron ya numerosas técnicas de oxidación suave y controladas para evitar el paso a ácido.



El 3-hidroxi-picolinaldehido se obtiene segun la técnica descrita por D. Heinert y A. E. Martell ( 9 ) mediante la oxidación en medio acuoso, con dióxido de manganeso en medio ácido, del correspondiente alcohol, separando el aldehido producido que se disuelve en cloroformo, para evitar posterior oxidación :



Se han hecho muchas modificaciones al proceso para aumentar el bajo rendimiento de esta síntesis orgánica. Así pues, se propone la siguiente

Técnica.— Se disuelven 1,5 grs del cloridrato del 3-hidroxi-piridin-2-metanol (Aldrich) en 150 ml de agua destilada a los que se le adicionen 0,8 grs de dióxido de manganeso ( obtenido calentando a 300° C durante 12 horas, carbonato manganeso ). Se añaden 200 ml de cloroformo y se calienta a 60° C con refujo, agitando constantemente durante media hora, al mismo tiempo que se añaden 50 ml de ácido sulfúrico 0,6 N. Después de un

reflujo adicional de 10 minutos se enfría la mezcla, se decanta la fase orgánica que se seca con sulfato sódico anhidro. A esta fase orgánica se le adicionan las porciones de cloroformo (30 ml ) procedentes de las extracciones de la fase acuosa. Esta fase orgánica se destila cuidadosamente en un rotavapor a 30-40° C. El residuo final ( cristales blancos ), es el 3-hidroxi-picolinaldehido.

#### I.1.1.2. Obtención de la acina

Se sigue la técnica de obtención de acinas descrita por Kazuo Miyatake ( 10 ).

Técnica.- Se disuelven 0,5 grs de sulfato de hidracina y 0,4 grs de acetato potásico en 50 ml de agua destilada, se añade a continuación el 3-hidroxi-picolinaldehido obtenido en I.1.1.1 disuelto en 15 ml de etanol, mientras se agita continuamente la disolución. Aparecen inmediatamente unos cristales amarillos, que se recristalizan en etanol. Punto de fusión 162° C.

El análisis elemental de la sustancia ha dado los siguientes resultados :

	% C	% H	% N
Calculado	59,50	4,13	23,01
Encontrado	59,25	4,34	23,27

#### I.1.2. ACINA DEL SALICILALDEHIDO (SAA)

Se sigue la misma técnica del apartado anterior, a partir del salicilaldehído ( Merck ) y sulfato de hidracina ( Riedel ). Los cristales amarillos ( intensamente fluorescentes ) se recristalizan en etanol. Punto de fusión 270-275° C.

Los resultados del análisis elemental son los siguientes :

	% C	% H	% N
Calculado	70,00	5,00	11,69
Encontrado	69,90	4,98	11,69

### I.1.3. ACINA DEL PICOLINALDEHIDO (PAA)

Se obtiene por el método descrito por F.J. Allan y G.G. Allen (11 ).

Técnica.- Se disuelven 2,5 grs de picolinaldehido en 20 ml de agua destilada y se añaden gota a gota sobre una disolución de 0,6 grs de hidrato de hidracina en 90 ml de agua destilada y 15 ml de amoniaco concentrado, mientras se agita durante tres horas, los cristales amarillos obtenidos se recristalizan en etanol-agua. Punto de fusión 149-153º C.

El análisis elemental de la sustancia ha dado los siguientes resultados que se comparan con los teóricos :

	%C	% H	% N
Calculado	68,55	4,80	26,64
Encontrado	68,66	5,02	26,75

## I.2. SOLUBILIDAD

Se ha determinado la solubilidad de los tres ligandos en diferentes disolventes orgánicos según la técnica de Wittemberger ( 12 ). Los tres son insolubles en agua; en etanol destaca la mayor solubilidad de la PAA, ( 3-OH-PAA 0,85 grs/l ; SAA 0,2 grs/l ; PAA 25,94 grs/l ). En dimetilformamida aumenta enormemente la solubilidad de la 3-OH-PAA ( 14,40 grs/l ) y de la SAA ( 20,58 grs/l ), mientras que la PAA es ligeramente más soluble en dimetilformamida ( 33,65 grs /l ),

No obstante, es más interesante para su empleo como reactivos analíticos la solubilidad de los mismos en disolución acuosa-orgánica. En la Tabla 1 se detalla la proporción de disolvente : agua que impide la precipitación de los reactivos. Se utiliza una disolución al 0,02 % de los mismos en el disolvente orgánico. De su observación se deduce que en dimetilformamida se impide la precipitación en presencia de agua y que la PAA es mucho más soluble en agua que las otras dos acinas con el grupo -OH, de las cuales la 3-OH-PAA es más soluble en los disolventes mixtos con el agua que la SAA.

Sería de esperar que la SAA y la 3-OH-PAA fueran más solubles que las correspondientes BAA y PAA ya que el grupo

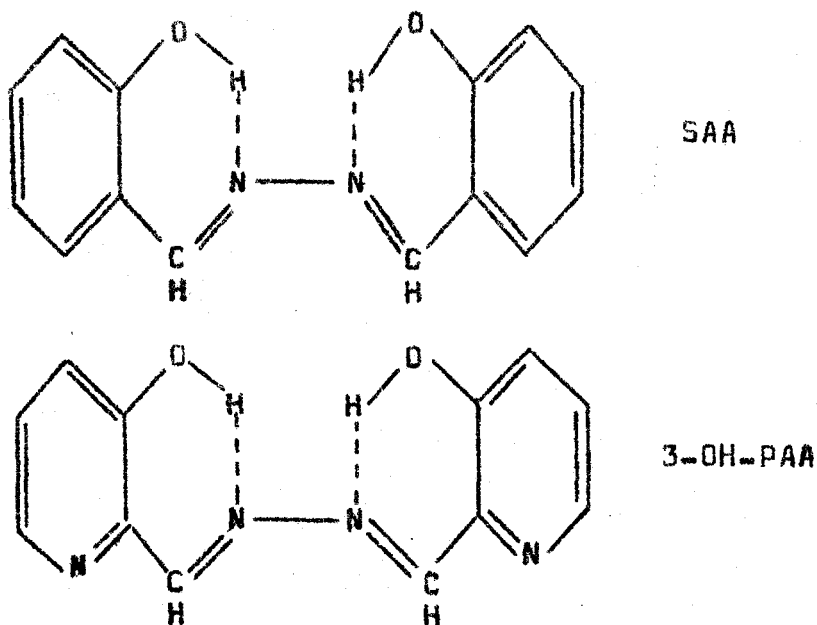
## T A B L A 1

SOLUBILIDAD : Proporción disolvente-agua que impide la precipitación

	3-OH-PAA	SAA	PAA
DMF : agua	1 : 3	1 : 1	1 : 10
EtOH : agua	1 : 3	3 : 1	soluble en todas pro- porciones

hidroxilo incrementa la solubilidad en agua de los correspondientes aldehidos ( el grupo hidroxilo es un "centro de hidratación", al igual que los grupos  $-SO_3H$  ;  $-COOH$  ; que favorece la solubilidad de las sustancias orgánicas ).

En estas acinas ocurre un fenómeno completamente inverso, la presencia del grupo hidroxilo en posición orto favorece una estructura ciclica mediante un enlace de hidrógeno, de tal forma que disminuye la solubilidad del compuesto.



Los isómeros meta y para son mucho más soluble que las correspondientes acinas sin sustituir. Así pues se explica la mayor solubilidad de la PAA. La 3-OH-PAA es más soluble que la SAA posiblemente debido a que los nitrógenos piridínicos favorecen la solubilidad en agua.

### 1.3. ESTUDIO ESPECTRAL

#### 1.3.1. ESPECTRO INFRAROJO

Se ha registrado el espectro infrarrojo de los tres ligandos ( Figura 1 ), 3-OH-PAA, SAA y PAA desde 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  en KBr como fase soporte. Vamos a comentar los detalles más interesantes de los mismos.

Destaca la banda fuerte C = N a 1631  $\text{cm}^{-1}$  (PAA), 1622  $\text{cm}^{-1}$  ( 3-OH-PAA) y 1630  $\text{cm}^{-1}$  (SAA) ; de acuerdo con Bacon y Lindsey (13) que designan a las vibraciones "stretching" del C = N la zona 1530-1670  $\text{cm}^{-1}$  para diferentes acinas, siendo las frecuencias menores para los compuestos más conjugados.

Cuando el hidrógeno del grupo hidroxilo forma un enlace intramoleculer con otro grupo, por ejemplo C = O y C = N como en nuestro caso, la banda de la vibración "stretching" del -OH que se situa normalmente en la zona de 3600  $\text{cm}^{-1}$ , puede no apreciarse en el espectro. Así ocurre con la SAA y la 3-OH-PAA cuyos espectros infrarrojo desde 1800  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  son análogos a los de la PAA, presentando unas bandas débiles entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  debidas a  $\text{>C-H}$  de los núcleos aromáticos.



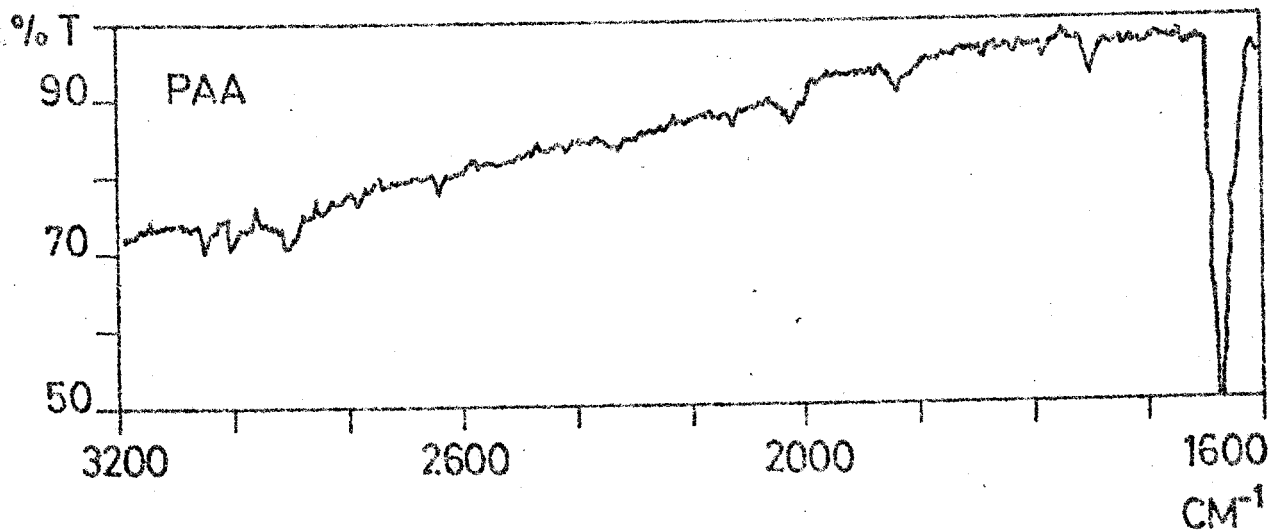
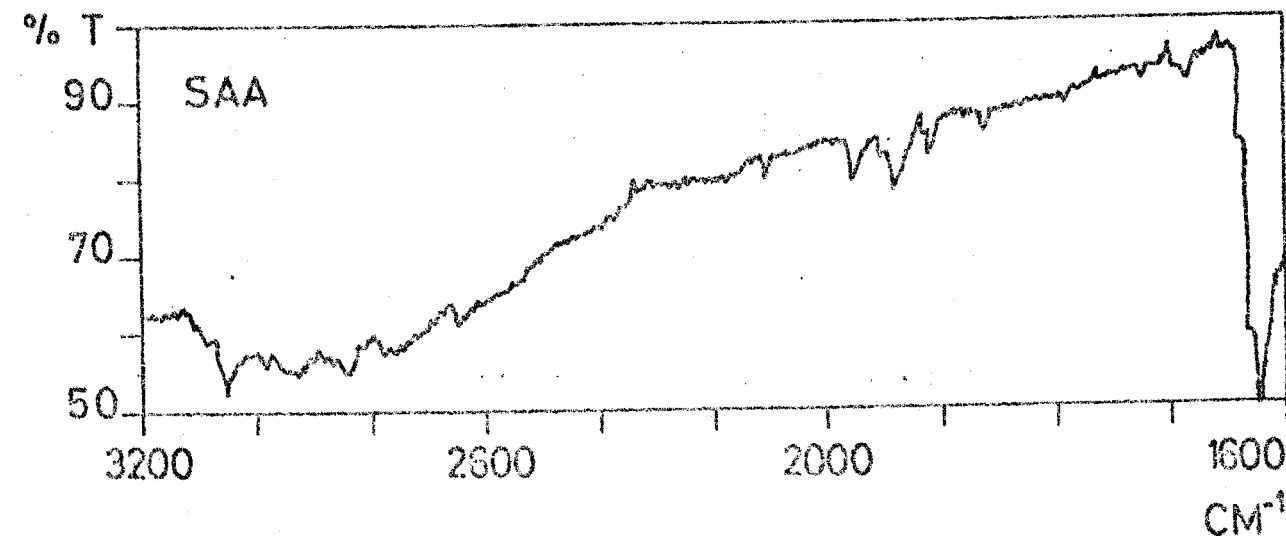
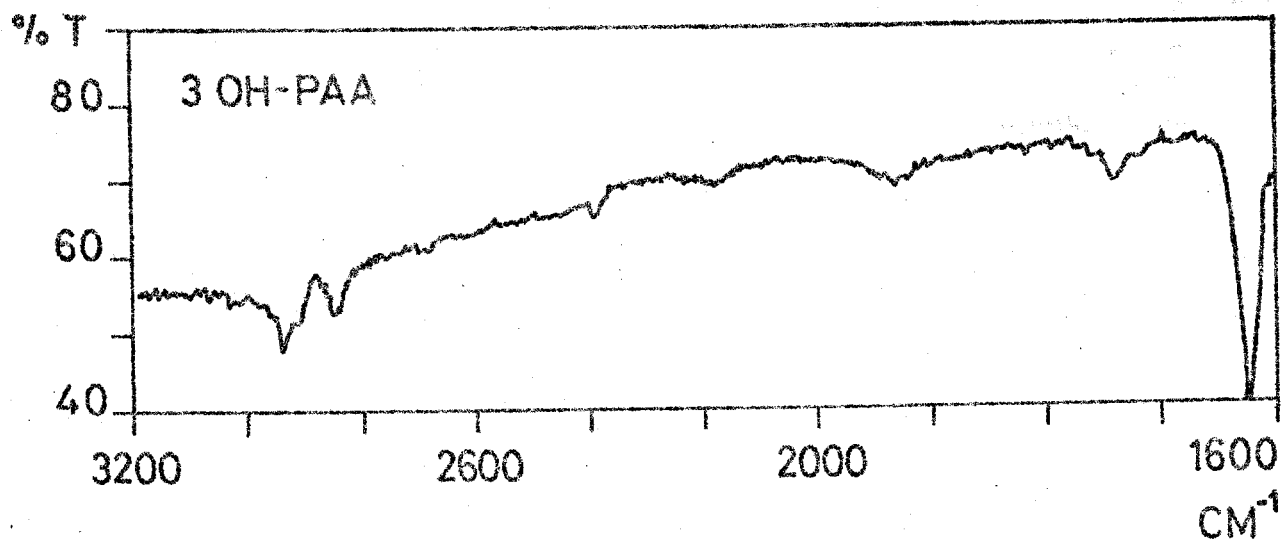


Figura I.- Espectros I.R. de las tres acinas en KBr.

### I.3.2. ESPECTRO U.V. EN MEDIO ORGANICO

Los espectros U.V. de disoluciones  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M de los tres ligandos, 3-OH-PAA, SAA y PAA en etanol absoluto, utilizando el disolvente como blanco, se representan en la Figura II. A pesar de tratarse de compuestos orgánicos muy relacionados estructuralmente, presentan espectros U.V. muy distintos. La PAA presenta el espectro característico de las acinas acíclicas aromáticas, como la del BAA (14) y 6-Me-PAA (4), máximo de absorción a 302 nm ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ ) y 312 nm ( $\epsilon = 3,1 \cdot 10^4$ ), un "hombro" a 260-5 nm y un mínimo a 230-5 nm.

Tanto la SAA como la 3-OH-PAA presentan una banda fuerte a 358 nm ( $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4$ ) y 366 nm ( $\epsilon = 2,96 \cdot 10^4$ ), respectivamente, zona en la que la PAA no presenta absorción. La SAA presenta una doble banda fuerte en la zona típica de las acinas antes mencionadas: a 295 nm ( $\epsilon = 2,87 \cdot 10^4$ ) y 300 nm ( $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$ ) y un mínimo a 260 nm ( $\epsilon = 4,3 \cdot 10^3$ ).

En cambio, la 3-OH-PAA presenta un mínimo de absorción (285 - 295 nm) en la zona donde debería presentar la doble banda, que aparece con una extinción menor a 265 nm ( $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$ ) y 273 nm ( $\epsilon = 10^4$ ), zona correspondiente al "hombro" de la PAA.

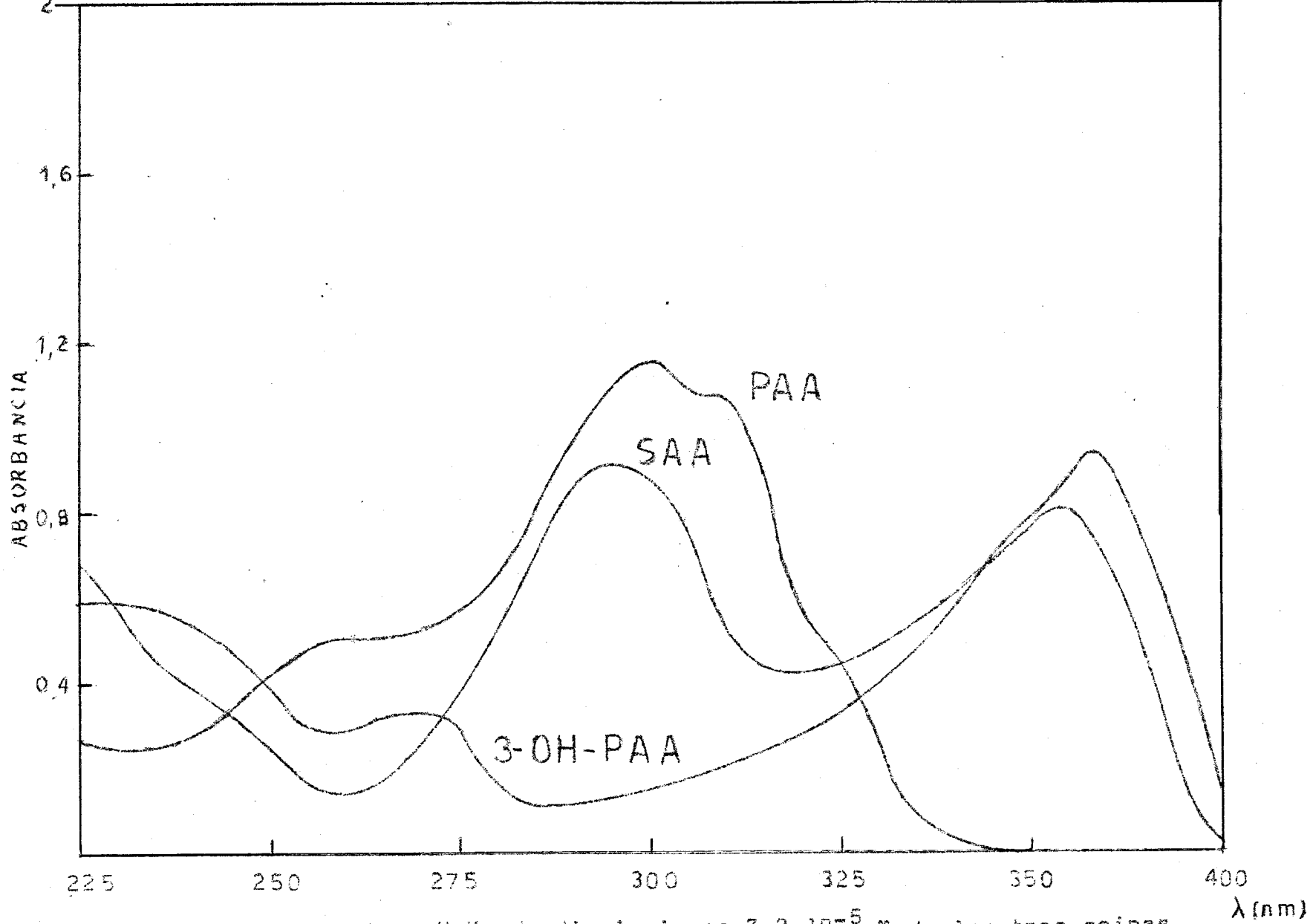
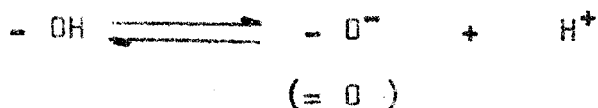


Figura II.- Espectros U.V. de disoluciones  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M de las tres acinas en etanol absoluto.

### I.3.3. ESPECTRO U.V. EN MEDIO ACUOSO A DISTINTOS pH

La presencia del grupo - OH en la SAA y 3-OH-PAA origina desplazamientos, batocromicos e hipercromicos al aumentar el pH ( Figura III). La forma de estos ligandos a pH basico tiene unos espectros U.V. análogos a los correspondientes en medio orgánico. Es de suponer que estos desplazamientos sean debidos a la desprotonización del grupo hidroxilo :



El comportamiento de la PAA es totalmente distinto. A pH basico su espectro U.V. sufre un desplazamiento hipsocromico respecto a su espectro en medio ácido, tal como ocurre a los espectros U.V. de la 6-Me-PAA y BAA (14).

## I.4. ESTABILIDAD

### I.4.1. EN DISOLUCIONES DILUIDAS

Se ha comprobado que las disoluciones organicas de estos compuestos son estables. Así, la disolución etanoléca de la 3-OH-PAA presenta el mismo espectro U.V. y reaccionabilidad, por lo menos durante un mes.

Las disoluciones diluidas acuoso-organica de la 3-OH-PAA son inestables con el tiempo, tanto si se trata de etanol como de dimetilformamida. Así, en un medio 28 % de etanol y a diferentes pH, los espectros de ultravioleta se alteran con el

A

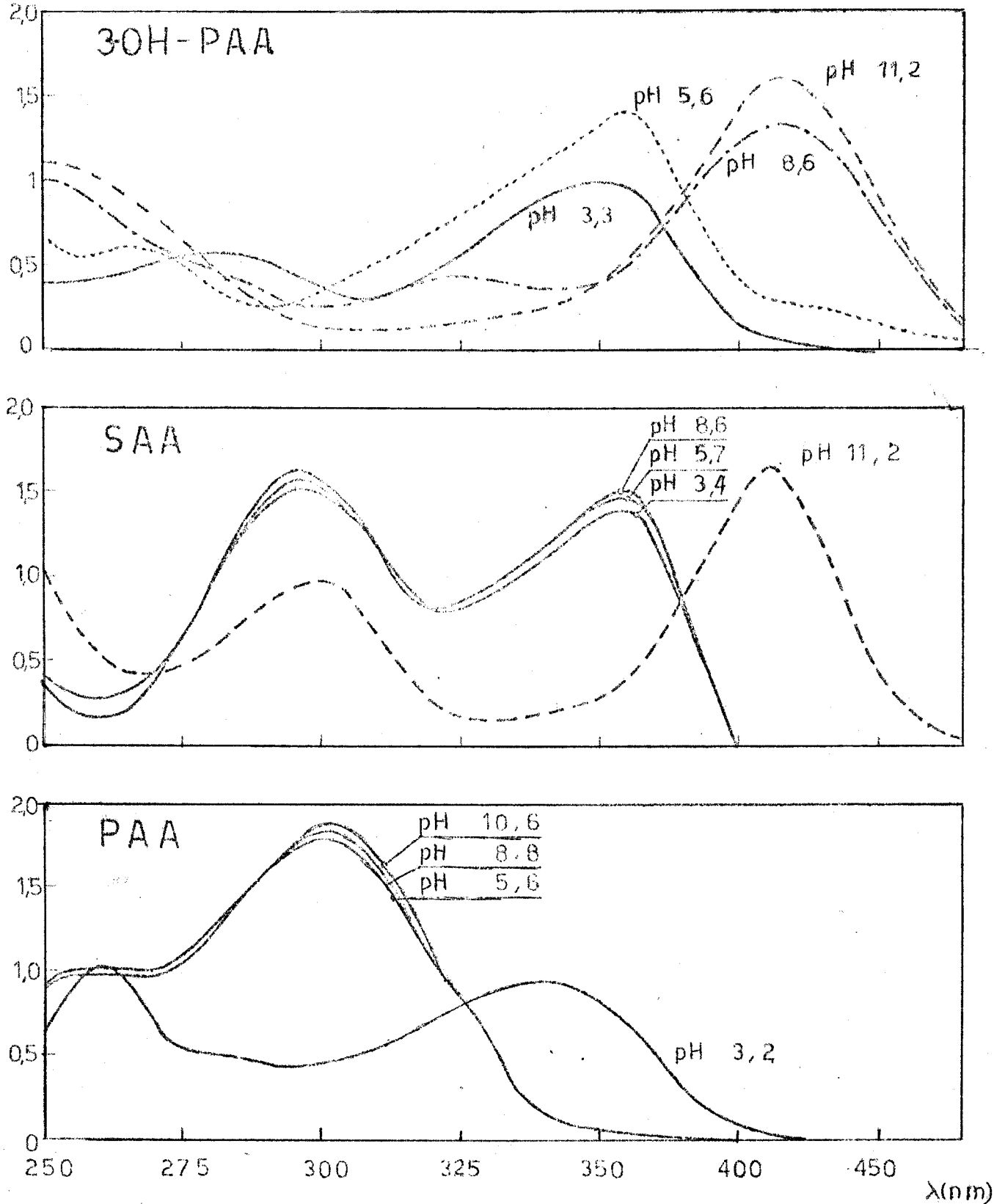


Figura III.- Espectros U.V. de disoluciones  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M de la 3-OH-PAA, SAA y PAA en medio acuoso a distintos pH.

tiempo ( Grafica IV ). A pH 3,3 el maximo a 357 nm disminuye con el tiempo y se estabiliza al cabo de tres horas. A pH = 5,9 la absorbancia en el maximo de 364 nm disminuye y se estabiliza al cabo de tres horas y media, mientras que se forma otro maximo a 317-323 nm. A pH 8,7 el maximo a 418 nm desaparece por completo al cabo de cinco horas, mientras que se forman otros dos maximos a 370 y 383 nm con un espectro de absorción parecido al de otras acinas aciclicas alifeticas aunque desplazada batocromicamente. En cambio, a pH 11,4 el maximo de absorción a 418 nm desaparece, mientras que no se forma ningun otro maximo, con un punto isosbestico a 370 nm. Como se pueda observar, el comportamiento con el tiempo es completamente distinto segun el pH del medio. Cuando se aumenta la proporción de etanol ó dimetilformamida en las muestras diluidas de 3-OH-PAA, aumenta la estabilidad de las mismas. En un medio 50 % en dimetilformamida ó etanol las disoluciones de la acina son ya completamente estables. Estos cambios del espectro U.V. no se deben a la hidrolisis de las acinas, pues las disoluciones conservan su reactividad frente a los iones metálicos. Cuando hay hidrolisis, en medio muy ácido, el fenómeno es perceptible por la aparición del espectro del aldehido.

Se han realizado experiencias análogas, pero manteniendo las muestras en la oscuridad, a la luz normal y baja

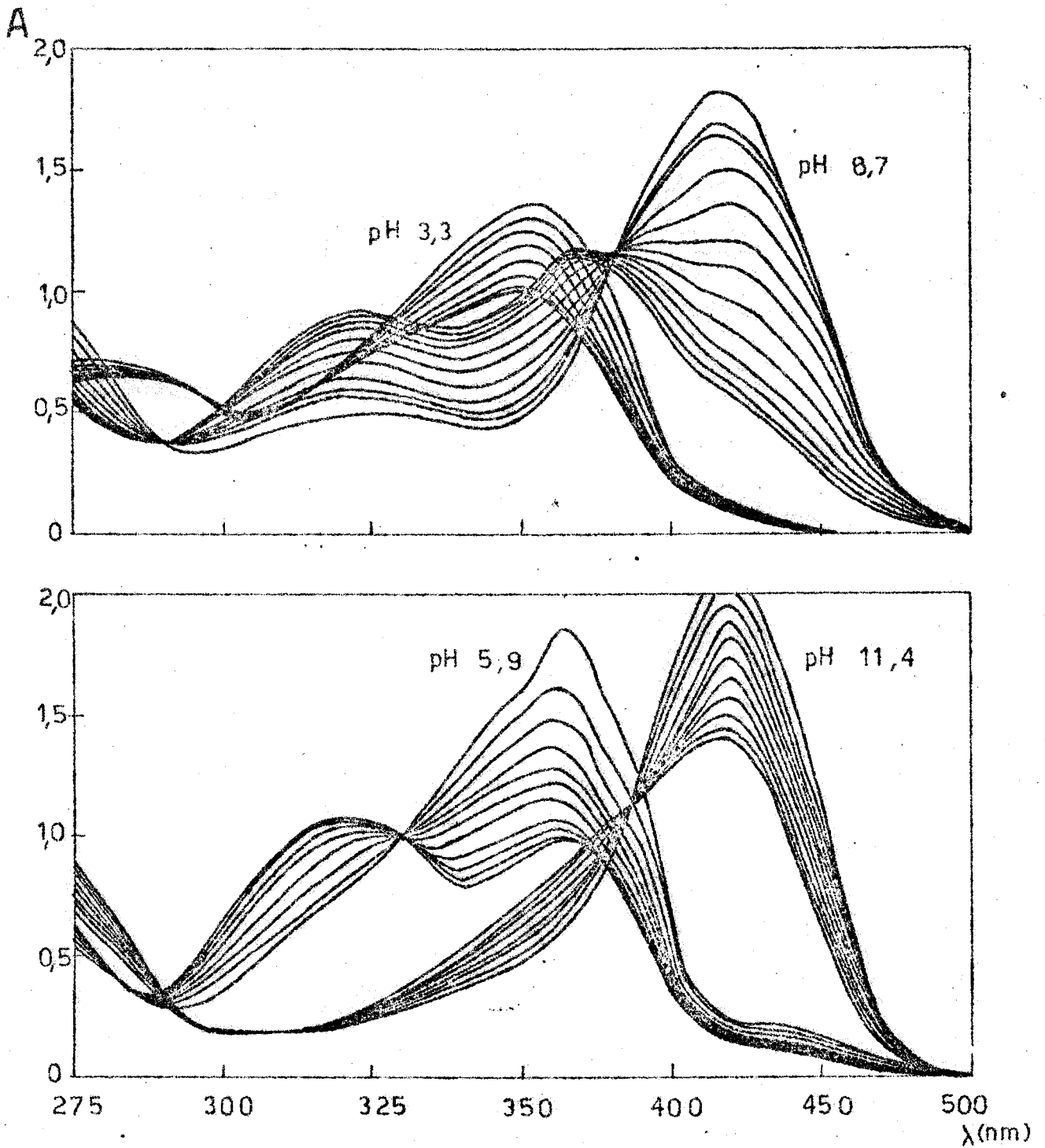


Figura IV.-- Inestabilidad en disoluciones acuosas acuosas diluidas de la 3-OH-PAA a distintos pH.

la radiación U.V. Se ha observado que la luz altera los espectros de absorción, debido a la existencia de formas tautómeras, lo cual es normal entre compuestos con grupos - OH.

#### I.4.2. EN PRESENCIA DE OXIDANTES Y REDUCTORES

Las acinas son compuestos poco resistentes a la acción de oxidantes y reductores, tal como se comprueba al estudiar la acina del 6-metil-picolinaldehído. Los oxidantes como el agua oxigenada, persulfato potásico, alteran rápidamente su espectro de absorción. Los reductores también atacan con facilidad a estos compuestos. Las reacciones de intercambios de grupos  $\text{>C} = \text{N}$  son mucho más fáciles de conseguir que en cualquier otro compuesto de este tipo; la hidracina, hidroxilamina, alteran rápidamente sus disoluciones para formar las correspondientes oximas e hidrazonas. El ácido ascórbico no modifica su espectro de absorción, por lo que es el único agente de este tipo que puede utilizarse en presencia de estos ligandos para hacer comprobaciones del estado de oxidación de un ión metálico en el correspondiente quelato.

#### I.4.3. HIDROLISIS

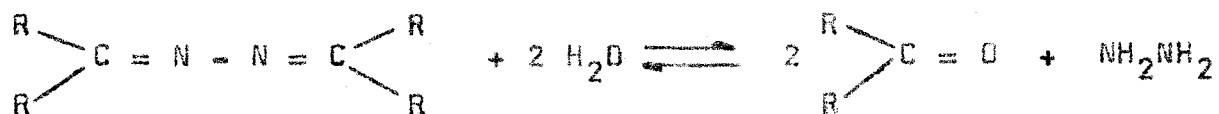
Los tres ligandos son poco estables en medio HCl 2N. La SAA es la que se altera con más rapidez: en una hora desaparece su máxima de absorción a 360 nm y aparece otro



a 325-30 nm de menor extinción, mientras que el máximo a 290 nm desaparece bruscamente, formándose otro muy pronunciado a 258 nm. El espectro U.V. final corresponde al del salicilaldehído en este medio.

La hidrólisis de la 3-OH-PAA transcurre en una hora y media aproximadamente. Su máximo característico en medio ácido a 355nm desaparece lentamente, mientras que el máximo a 290 nm aumenta y se estabiliza; este último corresponde al 3-hidroxipicolinaldehído. De igual forma se comporta la PAA; su máximo en medio ácido a 335-40 nm desaparece mientras que se refuerza el del picolinaldehído a 260 nm.

En resumen, los tres ligandos son sensibles a la hidrólisis en medio ácido. Las acinas acíclicas areméticas son, en general, bastante inestables y en este medio sufren descomposición hidrolítica catalizada por el medio ácido:



En este caso, la reacción de hidrólisis puede seguirse mediante el registro continuado de los espectros U.V., ya que en esta zona solo presenta absorción el aldehído y las bandas del mismo se diferencian notablemente respecto a la correspondiente acina

tal como puede desprenderse de la observación de las tres gráficas de la Figura V.

## I.5. CONSTANTES DE IONIZACION

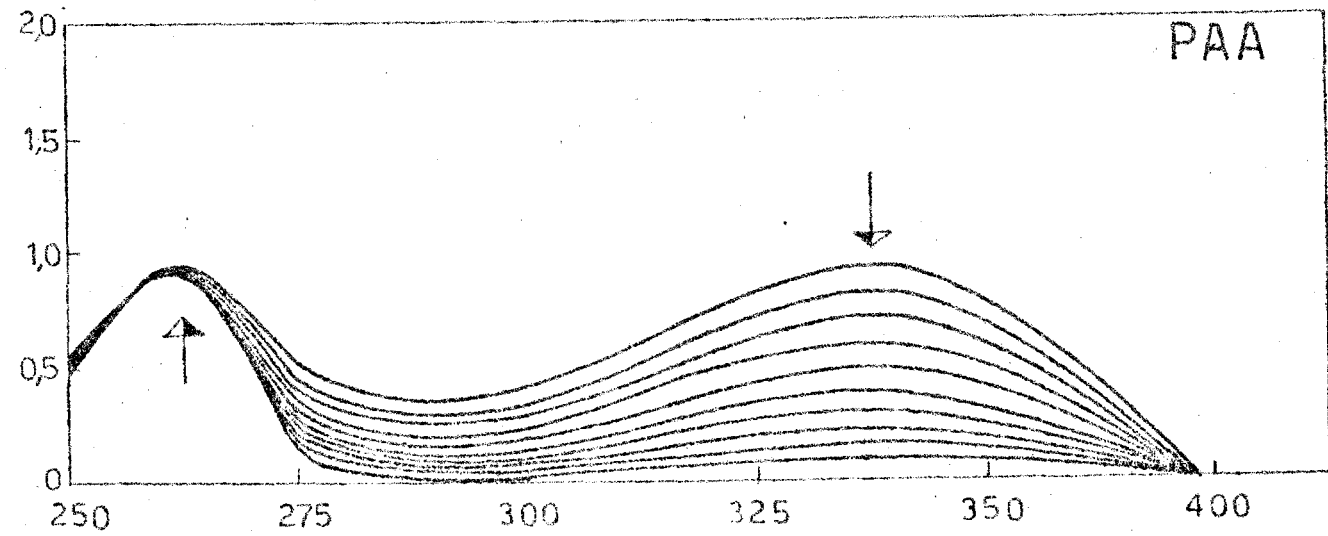
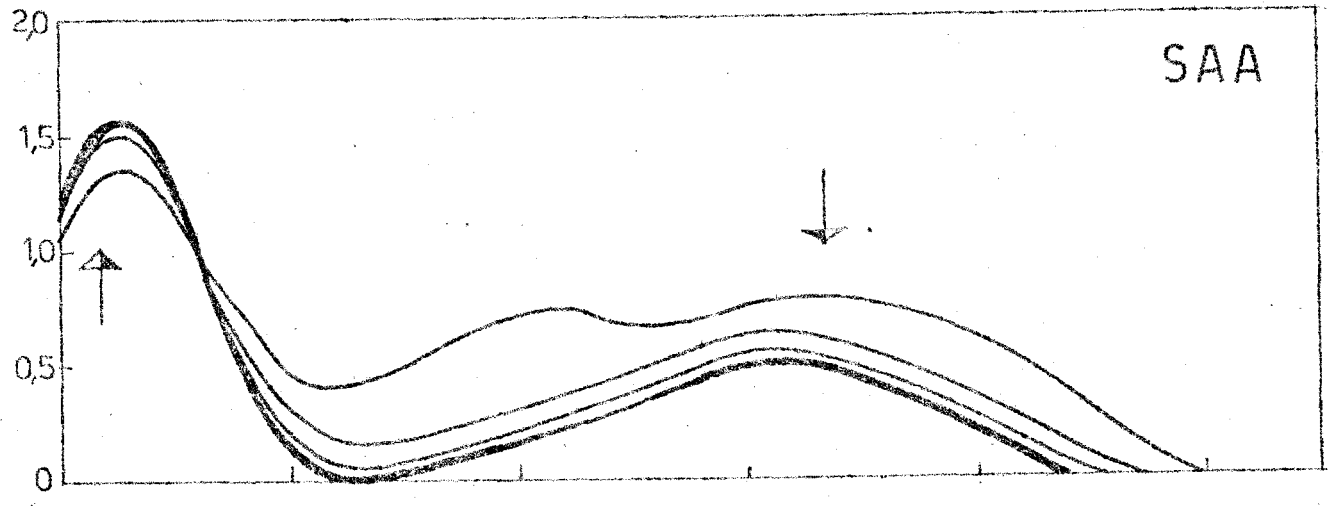
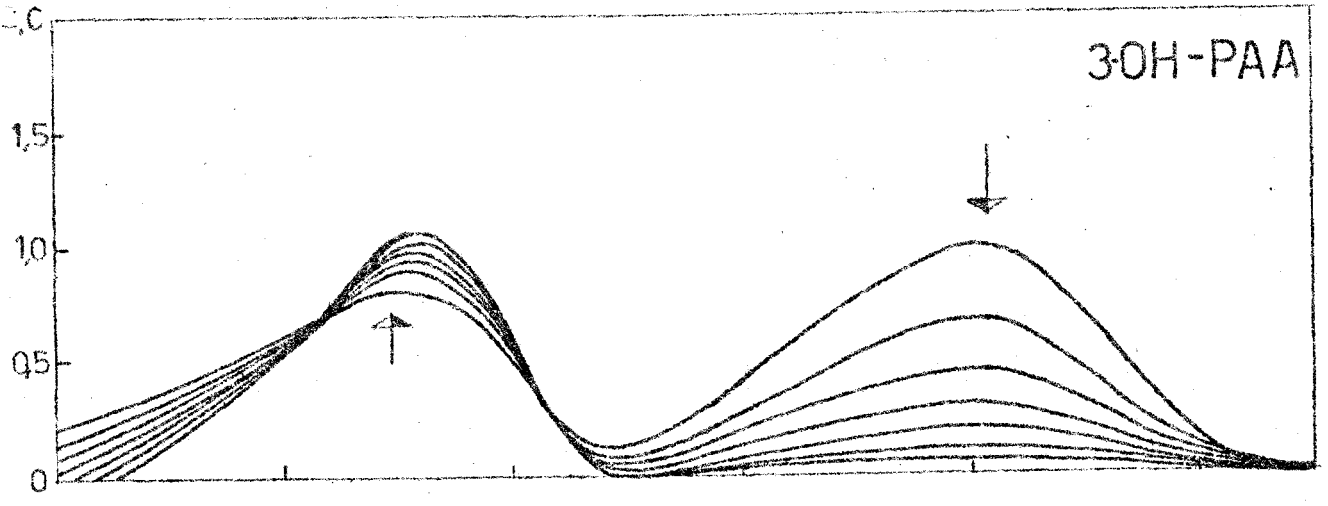
### I.5.1. PROCEDIMIENTO

La determinación de las constantes de ionización por el método de Phillips y Merrit no es posible en el caso de la 3-OH-PAA y PAA, por ser inestables sus disoluciones diluidas acuoso-orgánicas, tal como se ha visto en el apartado anterior.

En nuestro Departamento (15) se ha puesto a punto recientemente, un nuevo procedimiento de cálculo de las constantes de ionización, basada en la medida simultánea de la absorbancia y el pH de la disolución del compuesto. Este pH se varía con disoluciones de NaOH y HCl. El procedimiento seguido es el siguiente :

Técnica.— En una célula de valoración fotométrica de 100 ml y 4,0 cm de paso de luz, se vierte una disolución ( agua-etanol 9 : 1 ) del compuesto orgánico, que es 0,25 M en KCl para mantener la fuerza iónica constante. Se introduce la misma en un aparato de valoraciones fotométricas Metrohm E 1009 y se le incorpora un agitador, un termómetro y un electrodo combinado

A



$\lambda(\text{nm})$

Figura V.- Descomposición hidrolítica de las tres acinas en medio HCl 2 N.

vidrio-calomelanos, conectado a un pHmetro de lectura digital, Phillips 9408. Se varia convenientemente el pH ( $\pm 0,1$  unidad), mediante el uso de disoluciones de HCl y NaOH de diferente concentración, de tal forma que el volumen final no exceda de 105 ml (error en las lecturas de absorbancia menor del 5%). Las absorbancias se miden a la longitud de onda más conveniente, teniendo en cuenta que debe trabajarse en zona visible, dadas las características del aparato.

Se representan gráficamente las variaciones de la absorbancia con el pH. Mediante el procedimiento óptico-geométrico de Stremston y Goldsmith (16), se calcula el punto ó puntos de la curva en que el  $\text{pH} = \text{pK}$ .

Se ha comprobado que las curvas aparecen más nítidas si se parte de medio alcalino y se varia el pH con disolución de HCl.

La temperatura de las disoluciones fué de  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Para hacer comparables entre sí los valores de pK encontrados para los tres ligandos, se han determinado en un medio 10% de etanol, ya que en proporción inferior precipita la SAA.

### 1.5.2. RESULTADOS

En la Grafica VI se representan las medidas de una valoración mixta potenciométrica - fotométrica ( $\lambda = 420\text{nm}$ ) de una disolución  $10^{-5}$  M de la 3-OH-PAA. La curva obtenida presenta dos inflexiones. Los resultados de dos valoraciones de este tipo son :

	<u>pK<sub>1</sub></u>	<u>pK<sub>2</sub></u>
1ª Valoración	4,0	7,95
2ª Valoración	3,85	8,0
VALOR MEDIO	3,92	7,97

Las variaciones del pH y la absorbancia a 420 nm de una disolución de la SAA  $2,5 \cdot 10^{-6}$  M, origina curvas con una sola inflexión. Los resultados de tres determinaciones arrojan los siguientes datos : pK = 9,8 , pK = 9,6 , y pK = 9,6 ; con un valor medio de pK = 9,63. Una de las curvas está representada en la Figura VII-1.

El mismo comportamiento se observa ( Figura VII-2) al estudiar la valoración de una disolución  $10^{-4}$  M de la PAA ; pues la curva correspondiente solo presenta una inflexión. El valor del pK encontrado es pK = 4,6.

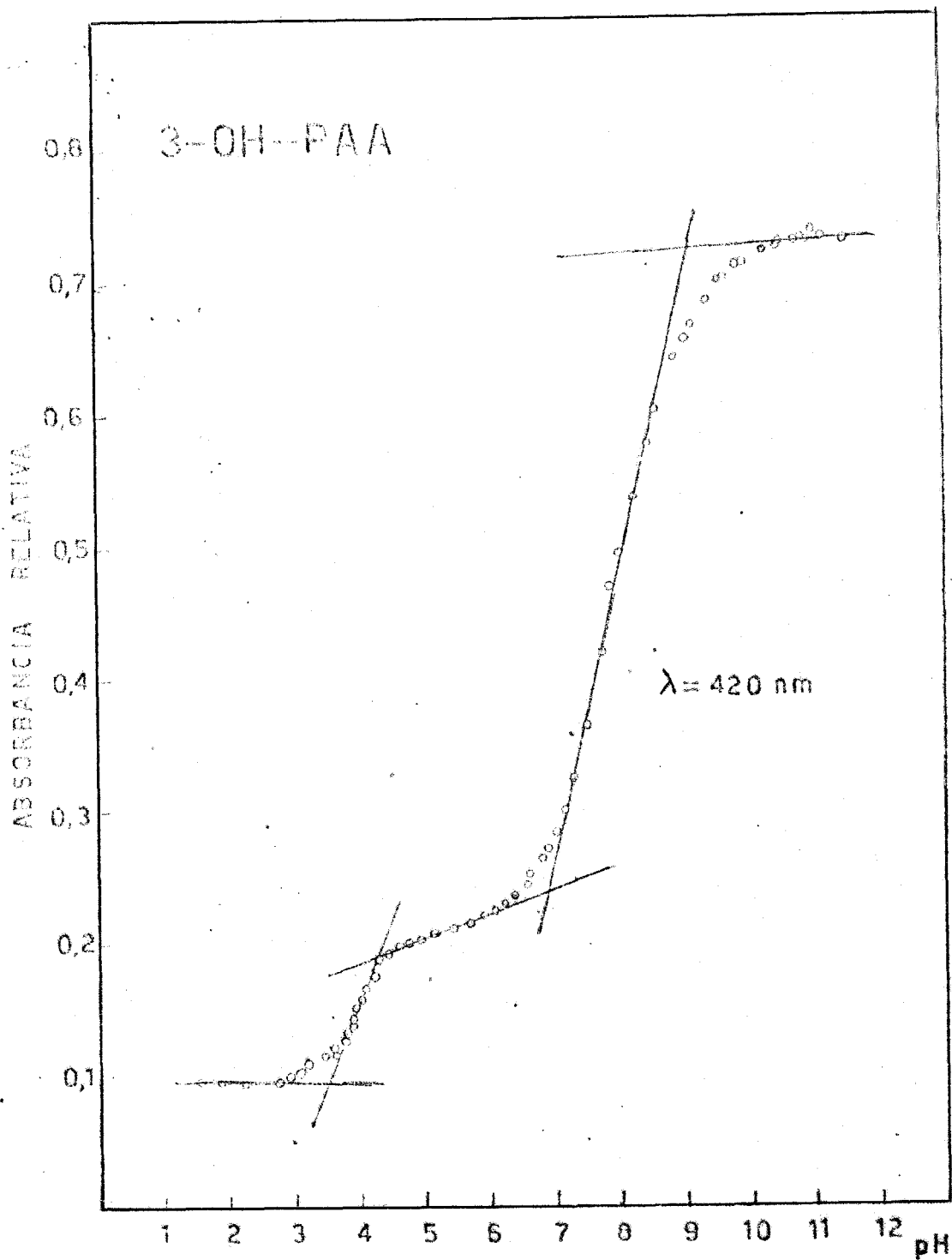


Figura VI.- Determinación potenciométrica-fotométrica de la constante de ionización de la 3-OH-PAA.

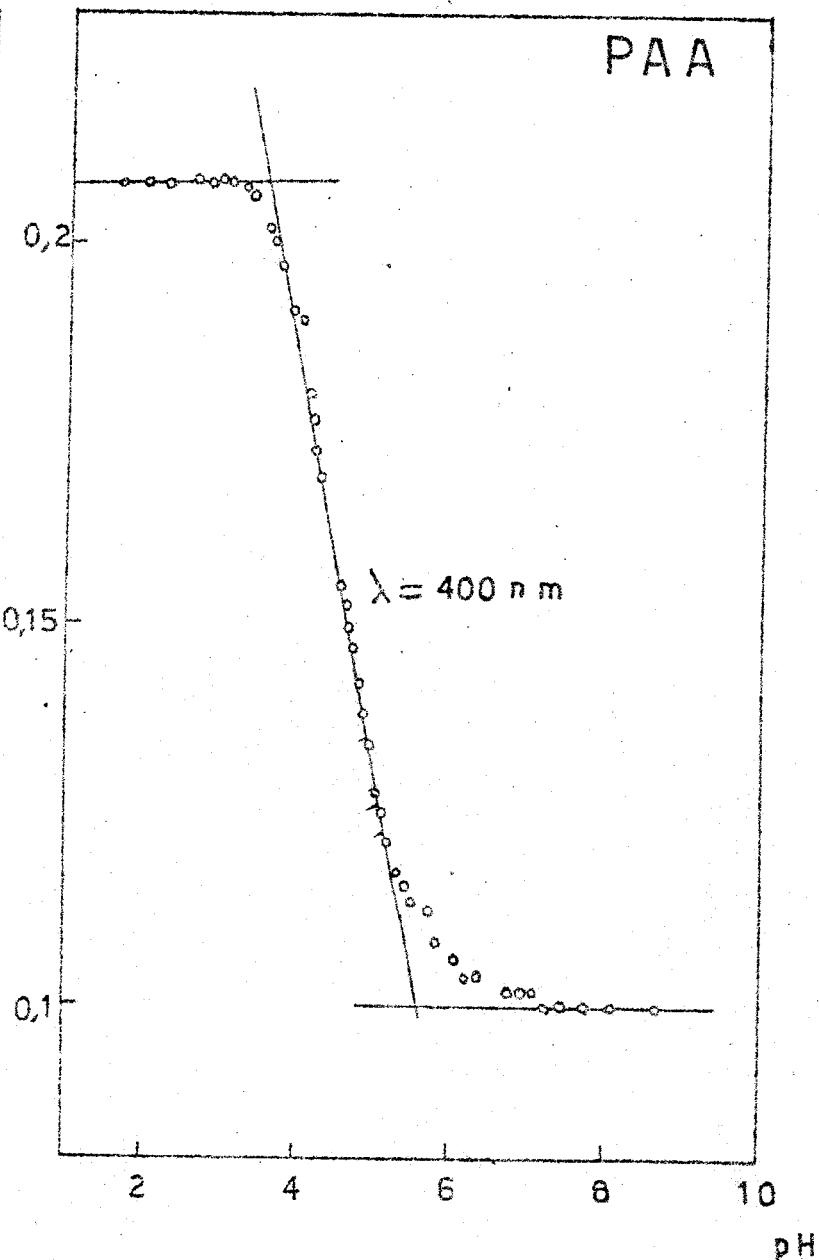
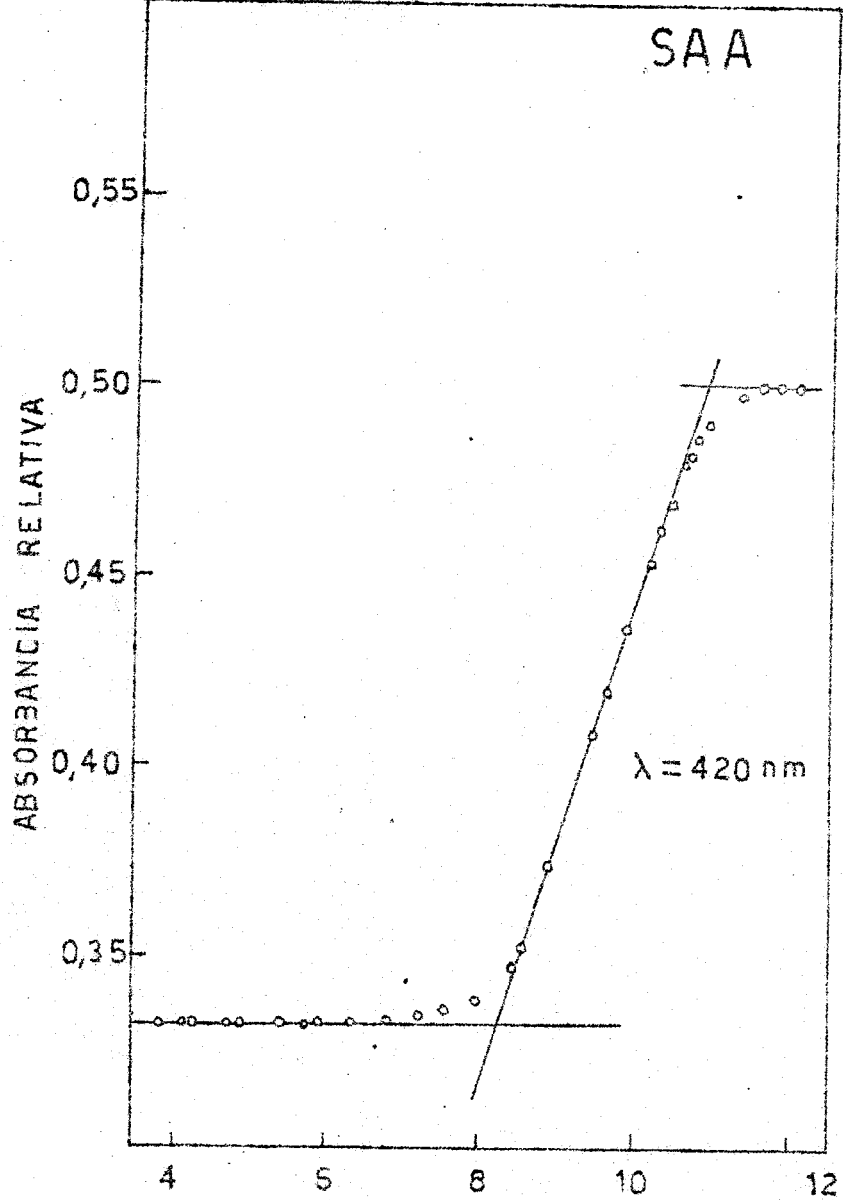


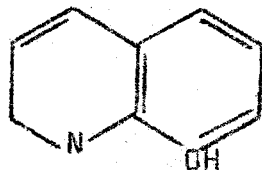
Figura VII.- Determinación potenciométrica-fotométrica de las constantes de ionización de la SAA y PAA.

### I.5.3. DISCUSION

La constante de ionización encontrada para la PAA puede atribuirse a la protonización del nitrógeno piridínico. Compuestos relacionados, tales como la piridina ( $pK = 5,1$ ) (17), la tiosemicarbazona del picolinaldehído ( $pK = 4,1$ ) (18), la acina del 6-metil-picolinaldehído ( $pK = 5,2$ ) (4) etc., presentan valores parecidos en sus  $pK$ .

La constante de ionización de la SAA se atribuye a la desprotonización del grupo  $-OH$ , ya que el fenol y derivados y las oximas, presentan unos valores análogos de  $pK$  (entre 9 y 11).

La 3-OH-PAA presenta dos constantes de ionización, pues en su molécula posee nitrógenos piridínicos y grupos hidroxilos. Los valores de  $pK$  son análogos a los encontrados para la SAA (el correspondiente al grupo hidroxilo) y para la PAA (el correspondiente a los nitrógenos piridínicos), aunque son ligeramente inferiores en valor absoluto. Su comportamiento a distintos  $pH$  es paralelo al de la oxina



cuyos valores de  $pK$  son 4,3 (N piridínico) y 9,1 (hidroxilo).



## I.6. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE LA

### 3-OH-PAA

La existencia de los grupos fenolicos en la 3-OH-PAA además del sistema resonante global que caracteriza la molecula hacen suponer propiedades fluorescentes. Para estudiar este comportamiento se han realizado los espectros de excitación y fluorescencia del mismo, en agua a distintos pH y en diversos disolventes organicos.

Las muestras se preparan en matraces de 25 ml, con una concentración de 3-OH-PAA  $3,3 \cdot 10^{-5}$  M. La sensibilidad del aparato se mantiene constante ( $S = 1 \times 1$ ) y así son todos comparables entre sí. He aquí los resultados obtenidos :

Alcohol bencílico .- La longitud de onda de máxima excitación es de 390 nm y la longitud de onda de máxima fluorescencia es 520 nm . Se ha realizado el espectro de fluorescencia del disolvente utilizado y presenta un "hombro" ( fluorescencia relativa máxima de 3 % a 450 nm ). (Figure VIII ).

Dimetilformamida .- El comportamiento del compuesto en DMF es radicalmente distinto, ya que la fluorescencia relativa es mucho mayor y además los espectros sufren un desplazamiento batocromico notable respecto a los anteriores. La longitud de

onda de máxima excitación es de 470 nm y la longitud de onda de máxima fluorescencia está situada a 570 nm. La DMF usada presenta un pequeño "hombro" de fluorescencia en idénticas condiciones experimentales a 530 nm, ( sensibilidad relativa del 8 % ).  
( Figura VIII ).

Etanol .- En las condiciones de trabajo reseñadas, la 3-OH-PAA no presenta prácticamente fluorescencia en este disolvente.

Agua.- La intensidad de fluorescencia en medio acuoso disminuye notablemente con respecto al medio orgánico, obteniéndose fluorescencias relativas máximas entre el 15 y el 20 % en las condiciones reseñadas. El pH influye notablemente en la localización de los espectros de excitación y fluorescencia, consecuencia lógica de las distintas formas que puede adoptar la 3-OH-PAA en medio acuoso ( I.5.3. ). A pH = 5,9 la longitud de onda de máxima excitación es de 405 nm y la de fluorescencia 475 nm. A pH = 11 la longitud de onda de máxima excitación es 420 nm, y la longitud de onda de máxima fluorescencia es 505 nm.

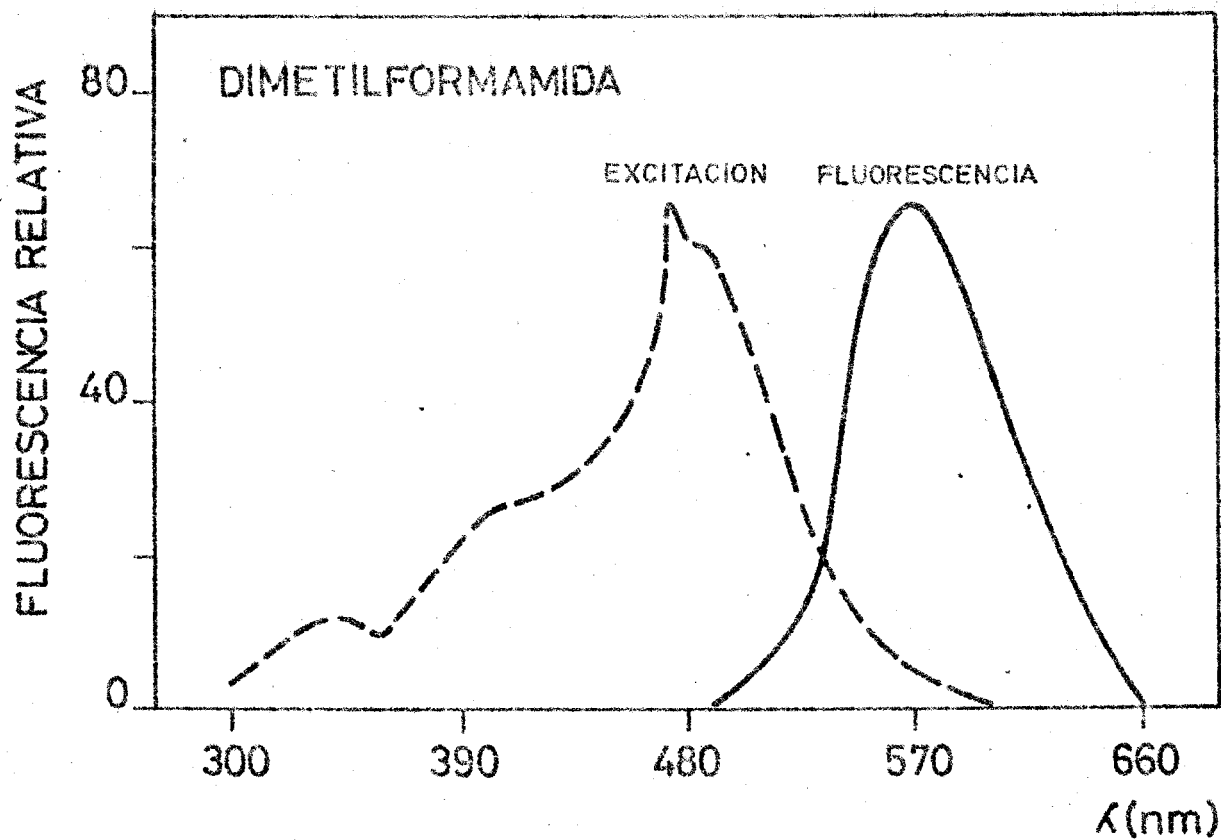
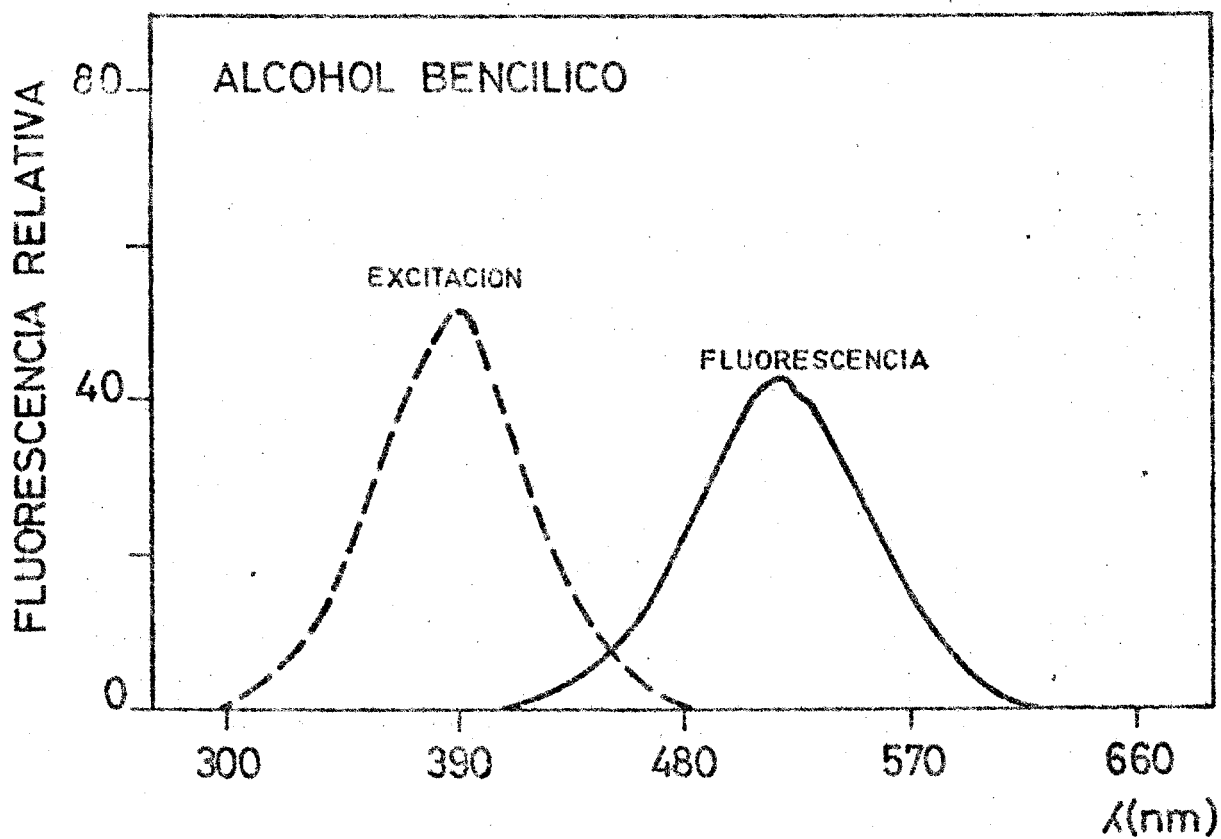


Figura VIII.-- Espectros de excitación y fluorescencia de la 3-OH-PAA, en medio organico.

## I.7. REACCIONABILIDAD CON LOS IONES METALICOS

### I.7.1. ESTUDIO CUALITATIVO

En tubos de ensayos se ponen dos ml de cada una de las acinas al 0,05 % en etanol y de preparación reciente y 4 ml de disoluciones de distintos pH ( pH = 3,2 , HCl 0,01 M , pH = 4,75 disolución reguladora ácido acético - acetato sódico, pH = 12 , NaOH 0,01 N ). Se añaden luego pequeñas cantidades de los cationes en disolución acuosa al 0,1 % ; observándose los cambios que se producen sobre un fondo blanco bien iluminado, en comparación con una disolución blanco. En el caso de la SAA debe añadirse dos ml de dimetilformamida para mantener el ligando en disolución.

Los cationes investigados, la forma en que se encuentran y los que presentan reacción se detallan en la Tabla II . El tipo de reacción a cada pH y con cada ión metálico se encuentran en la Tabla III para la 3-OH-PAA, en la Tabla IV para la SAA y en la Tabla V para la PAA. La sensibilidad para todas las reacciones es de  $pD > 5$ .

De la observación de estas Tablas se desprende que la 3-OH-PAA presenta una amplia reaccionabilidad con los iones metálicos, en contraste con las otras dos acinas. La pre-

TABLA II

REACCIONABILIDAD DE LA 3-OH-PAA, SAA y PAA

CATIONES ENSAYADOS		REACCIONAN		
GRUPO	SAL	3-OH-PAA	PAA	SAA
I	AgNO <sub>3</sub> , HgNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O, PbNO <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> 8 H <sub>2</sub> O	Hg(I) y Ag(I)		Ag(I)
II	HgCl <sub>2</sub> , AuCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt, PdCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O, Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5 H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O, CdSO <sub>4</sub> , AsO <sub>3</sub> , SbCl <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> 4H <sub>2</sub> O	Cu(II) y (I) Hg(II), Pt(IV) Pd(II) y Cd(II)	Cu(II) Pd(II)	Cu(II) Pd(II)
III	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) 6 H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> MnCl <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O, Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , NaVO <sub>3</sub> 4 H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiSO <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O, ZnSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	Co(II), Ni(II) Zn(II), Fe(II) Fe(III) y Mn(II)	Co(II) Fe(II) Fe(III) Ni(II) y Mn(II)	Co(II) Fe(II) Fe(III) y Mn(II)
IV y V	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , KCl, NaCl			

TABLA III

REACCIONABILIDAD DE LA 3-OH-PAA.

CATION	pH = 3,2	pH = 4,6	pH = 8,7	pH = 10,8
Ag(I)			color amarillo	ppdo rojo
Hg(I)		color naranja	color naranja	ppdo rojo
Cu(II)	color amarillo	color naranja	color naranja	color naranja intenso
Cu(I)	color amarillo	ppdo rojo	color amarillo	
Hg(II)		color amari- llo pardo	color naranja	color naranja
Pt(IV)	color amarillo	color amarillo	color amarillo	
Co(II)	color violaceo	color violaceo	color amari- llo pardo	color amari- llo pardo
Ni(II)		color naranja	color naranja	color naranja
Zn(II)		color naranja	color amarillo	color naranja
Fe(III)	color verde			color amari- llo pardo
Fe(II)	color verdoso	ppdo	color verde	color verdoso
Cd(II)			color amarillo	color amarillo
Pd(II)	color pardo	color pardo	color rojo	color pardo
Mn(II)			color amarillo	color amarillo

TABLA IV

## REACCIONABILIDAD DE LA SAA

CATION	pH = 3,2	pH = 4,6	pH = 8,7	pH = 10,8
Ag(I)	ppdo		color verde	color verdoso
Pd(II)	color naranja	ppdo naranja	color naranja	color naranja
Cu(II)	color amarillo	color verdoso		
Co(II)			color amarillo	ppdo rojo
Fe(II)		ppdo pardo	color amarillo	
Fe(III)	color gris	color pardo	ppdo	color pardo
Mn(II)			ppdo pardo	

TABLA V

## REACCIONABILIDAD DE LA PAA

CATION	pH = 3,2	pH = 4,6	pH = 8,7	pH = 10,8
Cu(I)			color malva	
Co(II)	color amarillo	color amarillo	color amarillo	color amarillo
Ni(II)		color amarillo	color amarillo	color amarillo
Fe(II)	color verdoso,	color verdoso		color verdoso
Fe(III)	color amarillo	color amarillo	color amarillo	color amarillo
Mn(II)				color amarillo
Cu(I)		color pardo	color malva	
Pd(II)	color violeta	color pardo	color amarillo	color violeta

sencia conjunta de los grupos hidroxilos y los nitrogénos piridínicos parece ser la causa directa de la escasa selectividad de la 3-OH-PAA. Su comportamiento frente a los iones metálicos es comparable en este aspecto a la 3-hidroxi-quinoléina (oxina), reactivo clásico en Análisis Inorgánico, que posee también el grupo -OH y el nitrógeno de tipo piridínico, aunque este origen fundamentalmente quelatos insolubles.

Con la SAA parecen en principio posibles separaciones interesantes, tales como la determinación de Ag(I) en presencia de mercurio y Pb(II) y la determinación de Co(II) en presencia de Ni(II). No obstante dada la gran insolubilidad del ligando no tiene interés fotométrico. Un estudio con extracción parece en principio viable.

### I.7.2. ESTUDIO CUANTITATIVO

I.7.2.1. Técnica empleada.— En matraces aforados de 25 ml se añaden 0,25 ml de una disolución de los diferentes cationes metálicos ( 10 ppm ), 4 ml de la disolución reguladora de pH ( 4,8 , 8,6 , 11,2 ) ; 10 ml de reactivo al 0,05 % en dimetilformamida y se enrasa con una mezcla etanol : agua ( 2 : 1 ). Se registra su espectro de absorción al cabo de una hora, medido frente a una disolución preparada exactamente igual pero sin catión.



### 1.7.2.2. RESULTADO Y DISCUSION

En las Figuras IX-X se representan los espectros de absorción de los complejos coloreados de la 3-OH-PAA, que se forman a los distintos pH; la primera de las cuales corresponde a pH 4,7 (disolución reguladora ácido acético - acetato sódico), a dos concentraciones diferentes de catión (2 y 10 ppm), según su sensibilidad.

En la Figura XI se representan los espectros de absorción de los complejos metálicos de la SAA, a los pH indicados con 10 ppm del catión. De igual forma, en la Figura XII se representan los correspondientes a la PAA a tres pH. En la Tabla VI se especifican las características de los complejos de las tres acinas en disolución.

Plata y mercurio .- Solo presentan reacción con la 3-OH-PAA. El Hg(II) forma complejos coloreados con la 3-OH-PAA en un intervalo amplio de pH; en principio parece ser que el pH más favorable es el de 4,7 pues la disolución presenta mayor absorción y en la zona de máxima absorción del complejo, 465 nm, el blanco absorve poco.

A mayor concentración del reactivo aparece un espectáculo precipitado rojo-vino, tanto a pH = 4,7 como en medio básico.

La Ag(I) no presenta reacción coloreada a pH debilmente ácido pero si a pH alcalino. A mayor concentración del

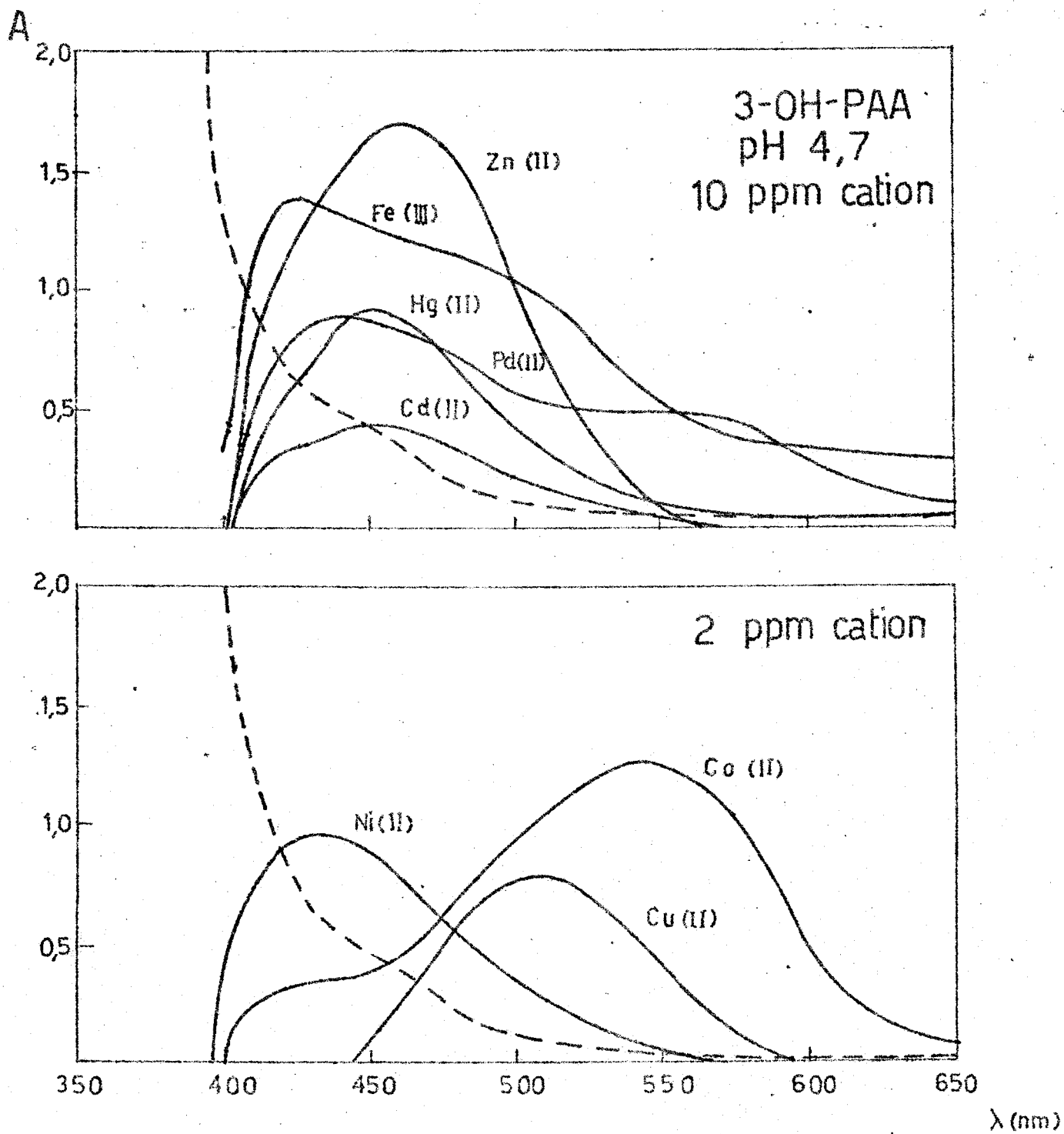


Figura IX.- Espectros de absorción de los complejos solubles formados por la 3-OH-PAA a pH = 4,7.

A

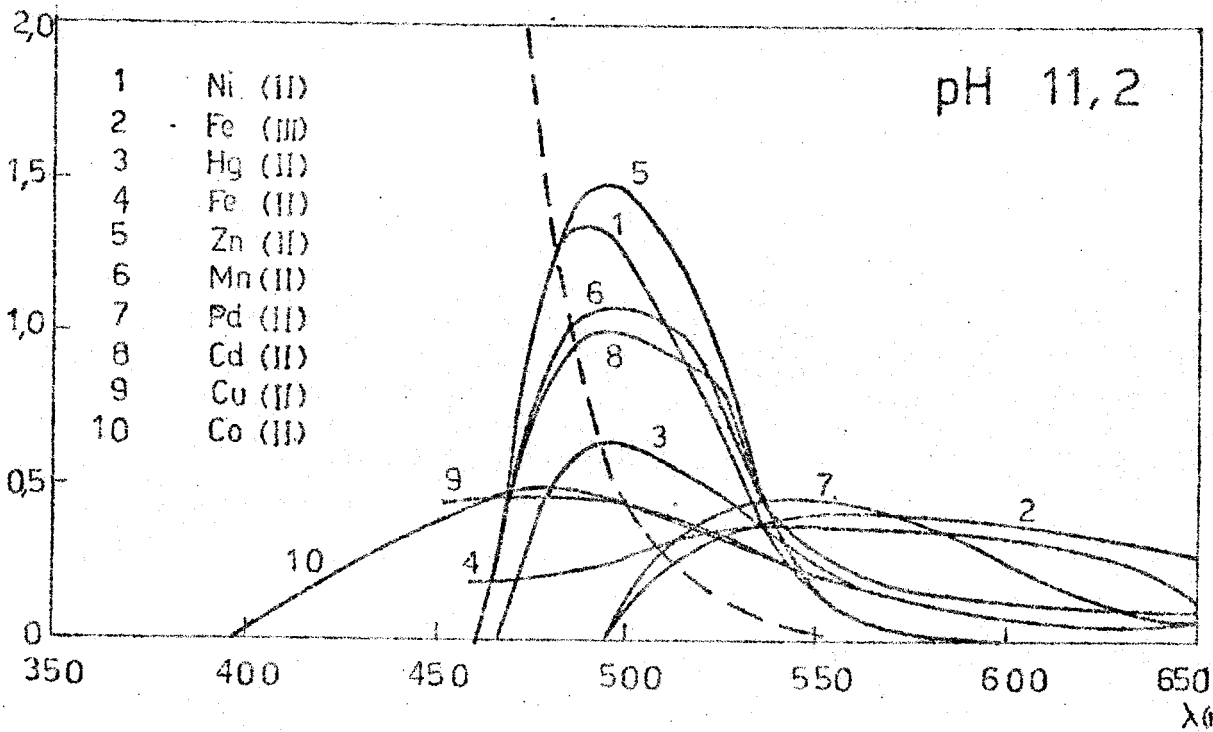
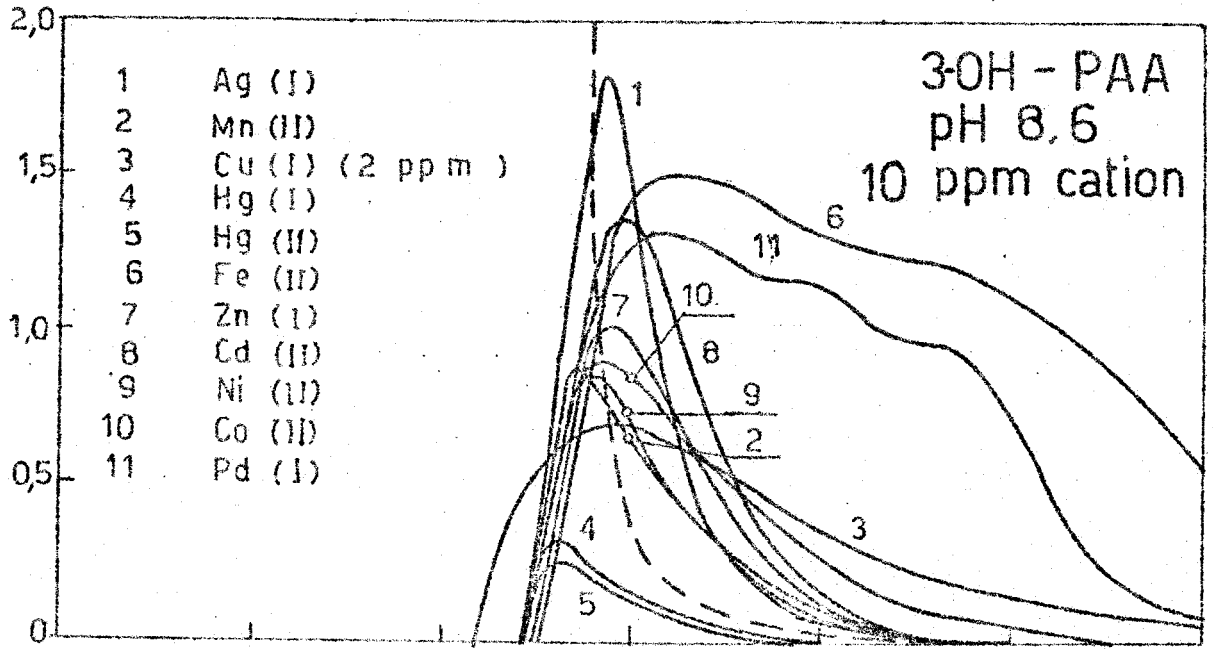


Figura X.- Espectros de absorción de los complejos solubles formados por la 3-OH-PAA a pH = 8,6 y 11,2

ligando, aparece en medio alcalino un precipitado naranja, que es difícil de filtrar. Será interesante un estudio detenido de estas reacciones, a fin de proponer técnicas fotométricas y gravimétricas para la determinación de ambos iones.

Cinc y Cadmio .- Estos iones  $Zn(II)$  y  $Cd(II)$  presentan reacción coloreada con la 3-OH-PAA, en un intervalo amplio de pH. En medio tampon ácido acético - acetato sódico, presentan ambos un espectro de absorción análogo ( $\lambda_{max} = 450-460 \text{ nm}$ ), pero la absorptividad molar del complejo de cinc es muy superior. A pH más alcalino la reacción es menos favorable, pues aunque el máximo de absorción de estos complejos presenta un desplazamiento batocromico, en esta zona presenta mayor absorción el reactivo.

Las disoluciones de la SAA y PAA no originan disoluciones coloreadas con estos iones.

Niquel y Cobre .- El  $Ni(II)$  presenta una reacción intensamente coloreada con la PAA a pH alcalino, el espectro de absorción ( $\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$ ), está muy alejado de la zona de absorción del reactivo. A pH debilmente ácido, el espectro de absorción del complejo coincide casi completamente con la zona de absorción del reactivo. El cobre origina disoluciones rojizas con la PAA a pH 4,8 y 8,6. A pH ácido es el  $Cu(I)$  ( $Cu(II) + \text{ácido ascórbico}$ ), el que origina la coloración, mientras que a pH 8,6

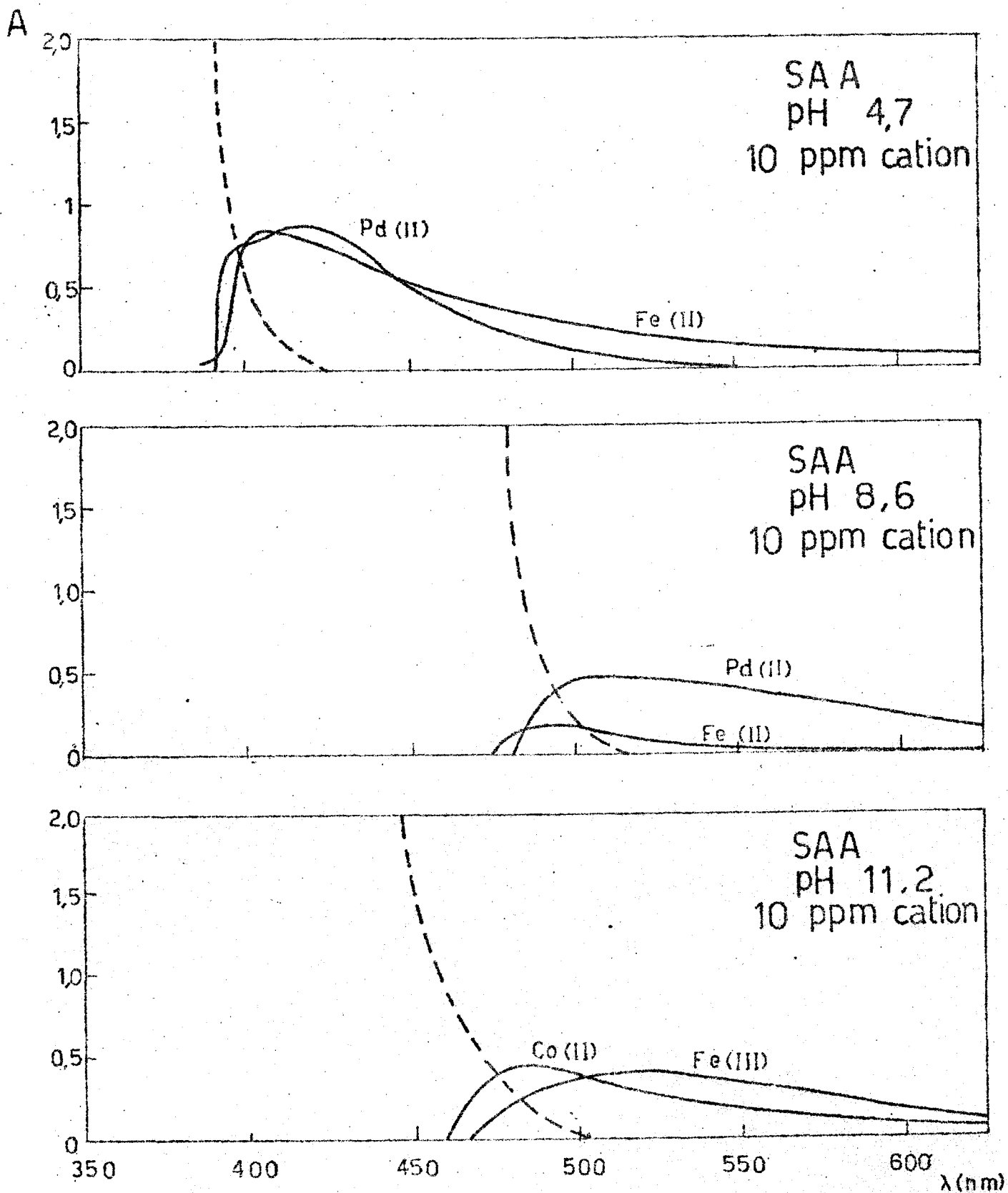


Figura XI.- Espectros de absorción de los complejos solubles formados por la SAA a distintos pH.

la originan los dos iones del cobre (II) y (I) ; este hecho es debido a que las acinas son reductores en medio alcalino, tal como se comprobó al estudiar el sistema Cu(II) - acina del 6-metil-picolinaldehído. El máximo de absorción del complejo cuproso de la PAA ( 470-80 nm) coincide con el de la 6-Me-PAA.

La reacción coloreada entre el Ni(II) y la 3-OH-PAA es muy sensible a pH = 4,7 (  $\lambda_{\max} = 435-40 \text{ nm}$  ), aunque en la zona de máxima absorción el ligando absorbe bastante. A pH alcalino el espectro de absorción sufre un desplazamiento batocromico (  $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$  ), disminuyendo la sensibilidad. Es el ión cuprico el que presenta una reacción más notable con la 3-OH-PAA, aunque es posible que sea el ión cuproso el responsable del complejo. Esta reacción precisa un estudio más minucioso. Destaca la gran sensibilidad en medio ácido débil (  $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$  ) que prácticamente se mantiene en medio ácido borico-hidroxido sódico ( pH = 8,6 ) y disminuye notablemente en medio básico fuerte.

No ha sido posible detectar reacción entre las disoluciones de Cu(II) y Cu(I) y Ni(II) con la SAA.

Cobalto .- El ión Co(II) origina disoluciones de color violacea con la 3-OH-PAA con una gran sensibilidad (  $\lambda_{\max} = 545 \text{ y } 570 \text{ nm}$  ) el desarrollo del color se favorece mediante el calentamiento de las muestras y en presencia de ácido ascórbico a pH = 4,7.

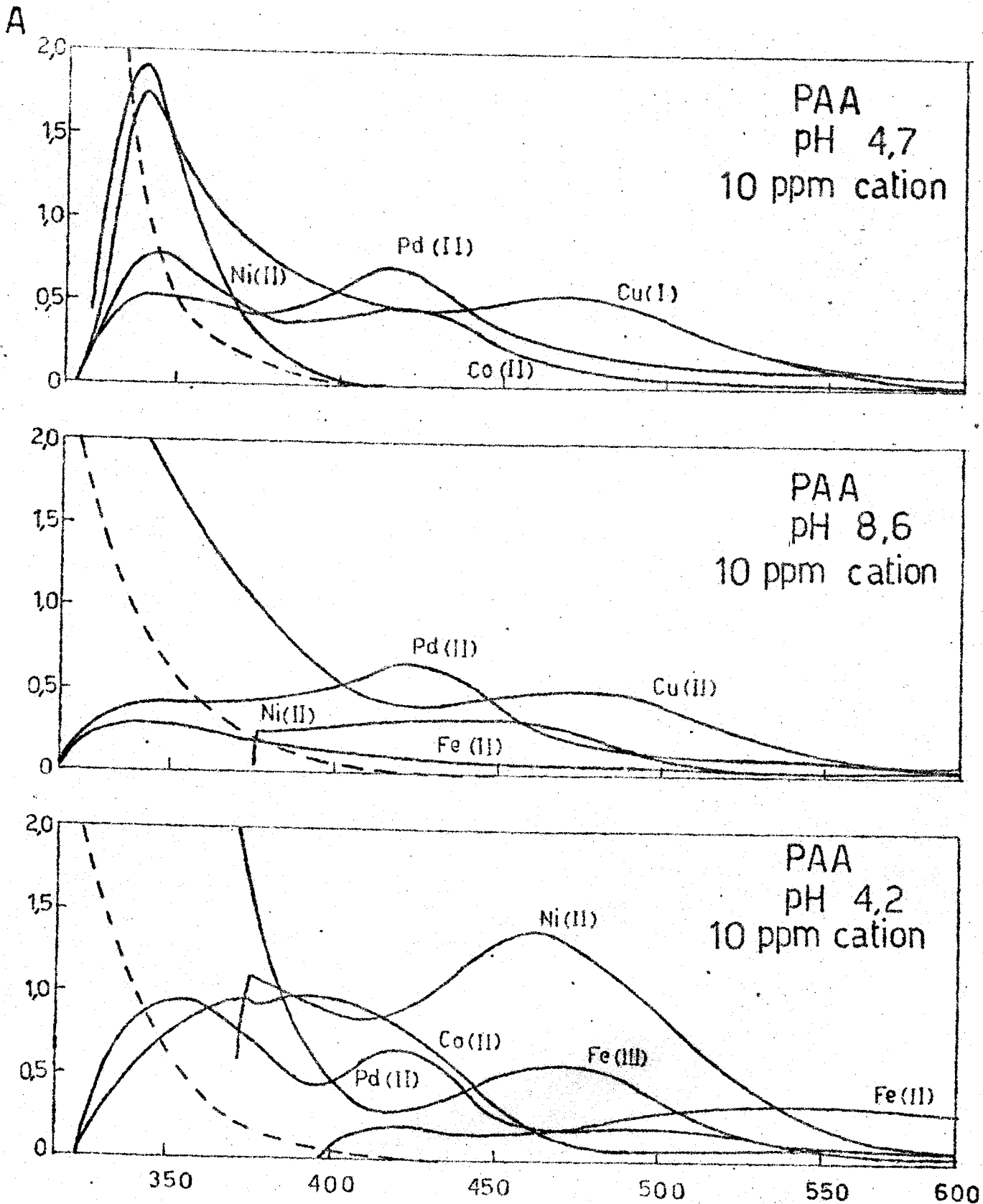


Figura XII.- Espectros de absorción de los complejos solubles formados por la PAA a distintos pH.

La reacción en medio básico origina disoluciones amarillas menos favorables en vista a la determinación fotométrica de cobalto.

Las disoluciones del complejo formado entre la PAA y el Co(II), presentan un máximo de absorción a 425 nm con baja sensibilidad; en medio alcalino este máximo sufre un desplazamiento hipso e hiper Cromico.

La SAA reacciona con el Co(II) en medio básico pero la reacción no es muy interesante ya que el complejo formado ( $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ ), absorbe cerca de la disolución blanco del ligando y la sensibilidad es baja.

Hierro .- La 3-OH-PAA origina disoluciones intensamente coloreadas con los iones Fe(II) y Fe(III), cuyos espectros de absorción no presentan máximos bien definidos, pero presentan una fuerte absorción desde 800 a 600 nm.

La PAA reacciona con los iones ferrosos ( $\lambda_{\max} = 545-70 \text{ nm}$ ) y ferrico ( $\lambda_{\max} = 470-80 \text{ nm}$ ) en medio alcalino aunque la sensibilidad no es alta. Es posible que no se hayan logrado las condiciones óptimas de formación de los complejos.

La SAA reacciona igualmente con los iones Fe(II) y Fe(III) tanto en medio ácido como alcalino. Los correspondientes espectros de absorción no son prometedores en vistas a la determinación fotométrica de hierro.



Paladio.- El Pd(II) tiene una especial facilidad de formación de quelatos, y reacciona con las tres acinas.

Con la PAA presenta una reacción coloreada ( $\lambda_{\text{max}} = 420-5 \text{ nm}$ ) a todos los pH comprendidos entre 5 y 12, pero con una baja sensibilidad.

No ocurre igual con la SAA, pues el espectro de absorción del complejo a pH = 4,7 ( $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ ) sufre un desplazamiento batocromico ( $\lambda_{\text{max}} = 520-50 \text{ nm}$ ), al pasar a pH 8,6 debido probablemente al desplazamiento en el mismo sentido de la banda de absorción del reactivo.

La disolución del complejo de paladio con la 3-OH-PAA presenta un espectro de absorción a 450 nm a pH = 4,7. En medio regulador ácido bórico - hidróxido sódico la reacción incrementa su sensibilidad aunque no aparezcan máximos bien definidos (fuerte absorción desde 500 a 600 nm).

TABLA VI

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS DE LAS TRES ACINAS EN DISOLUCION

METAL ION	3-OH-PAA			SAA			PAA		
	pH	$\lambda m(m\mu)$	$\epsilon(l.mol.cm^{-1})$	pH	$\lambda m(m\mu)$	$\epsilon(l.mol.cm)$	pH	$\lambda m(m\mu)$	$\epsilon(l.mol.cm)$
Ag(I)	8,7	486-8	$1,9 \cdot 10^4$	_____			_____		
Cu(II)	4,6	500	$2,4 \cdot 10^4$	_____			_____		
	10,8	460-70	$1,4 \cdot 10^4$						
Cu(I)	8,6	500-10	$1,4 \cdot 10^4$	_____			4,6	465-75	$3,3 \cdot 10^3$
Hg(II)	4,6	460	$1,8 \cdot 10^4$	_____			_____		
	10,8	495	$1,2 \cdot 10^4$						
Pt(IV)	4,6	490-510	$2,0 \cdot 10^3$	_____			_____		

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS DE LAS TRES ACINAS EN DISOLUCION (CONTINUACION)

METAL ION	3-OH-PAA			SAA			PAA		
	pH	$\lambda_m(\text{nm})$	$\xi(1.\text{mol}.\text{cm})$	pH	$\lambda_m(\text{nm})$	$\xi(1.\text{mol}.\text{cm})$	pH	$\lambda_m(\text{nm})$	$\xi(1.\text{mol}.\text{cm})$
Co(II)	4,6	545	$3,0 \cdot 10^4$	8,7	490-500	$7,0 \cdot 10^2$	4,6	400-20	$2,9 \cdot 10^3$
	10,8	470	$2,6 \cdot 10^4$	10,8	490	$2,4 \cdot 10^3$	10,8	390	$6,2 \cdot 10^3$
Ni(II)	4,6	430-40	$2,9 \cdot 10^4$	_____			4,6	335	$1,0 \cdot 10^4$
	10,8	485	$8,1 \cdot 10^3$				10,8	460	$8,3 \cdot 10^3$
Zn(II)	4,6	510-20	$1,1 \cdot 10^4$	_____			_____		
	10,8	490-96	$1,0 \cdot 10^4$						
Mn(II)	10,8	494	$6,0 \cdot 10^3$	_____			_____		

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS DE LAS TRES ACINAS EN DISOLUCION ( CONTINUACION )

METAL ION	3-OH-PAA			SAA			PAA		
	pH	$\lambda_m$ (nm)	$\xi(1.mol.cm)$	pH	$\lambda_m$ (nm)	$\xi(1.mol.cm)$	pH	$\lambda_m$ (nm)	$\xi(1.mol.cm)$
Pd(II)	4,6	450	$9,0 \cdot 10^3$	4,6	424	$8,5 \cdot 10^3$	4,6	415	$7,4 \cdot 10^3$
	10,8	530-50	$4,2 \cdot 10^3$	10,8	490-510	$5,3 \cdot 10^2$	10,8	420	$6,8 \cdot 10^3$
Cd(II)	4,6	420-510	$4,5 \cdot 10^3$						
	10,8	490	$1,1 \cdot 10^4$						
Fe(II)	4,6	430	$1,6 \cdot 10^4$						
Fe(III)	4,6	430	$7,4 \cdot 10^3$	4,6	415	$4,5 \cdot 10^3$			

## CAPITULO II

DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBAL-  
TO CON LAS ACINAS DEL 3-HIDROXIPI-  
COLINALDEHIDO, SALICILALDEHIDO Y  
PICOLINALDEHIDO.

El ión cobalto(II) reacciona con las tres acinas estudiadas en esta Tesis, originando disoluciones coloreadas de características muy distintas. De ellas destaca la que origina la 3-OH-PAA, tanto por su elevada sensibilidad como por la zona favorable en la que absorben las disoluciones violáceas del complejo formado. A continuación se estudian por separado estas reacciones y con especial hincapié la de 3-OH-PAA - Co(II). Al final de este capítulo se realiza un estudio comparativo de los resultados.

## II.1. ESTUDIO DE LA REACCION Co(II) - 3-OH-PAA EN DISOLUCION

---

### II.1.1. INESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES COLOREADAS

Al mezclar disoluciones diluídas de Co(II) a pH = 4,7 , con disoluciones del reactivo en dimetilformamida, se observaba un desarrollo inmediato de una coloración amarilla - naranja, que evolucionaba con el tiempo hasta su conversión en una disolución de color violeta intenso. Esta transformación se siguió espectrofotométricamente : inmediatamente se forma un máximo 520-25 nm, que evoluciona bajo e hipercromicamente hacia un espectro con un máximo a 545 nm y un "hombro" a 570 nm, que se estabiliza al cabo de doce horas. Otro máximo que se forma inmediatamente a 420 nm desaparece con el tiempo ( Figura XIII).

Esta inestabilidad nos llevó a estudiar una serie de variables, con la doble finalidad de conseguir condiciones fotométricas e investigar la naturaleza del complejo formado.

La primera posibilidad era que el complejo violeta correspondiera al ión Co(III) y la evolución fuera debida a la oxidación del Co(II) del que se parte, a Co(III), cosa bas-

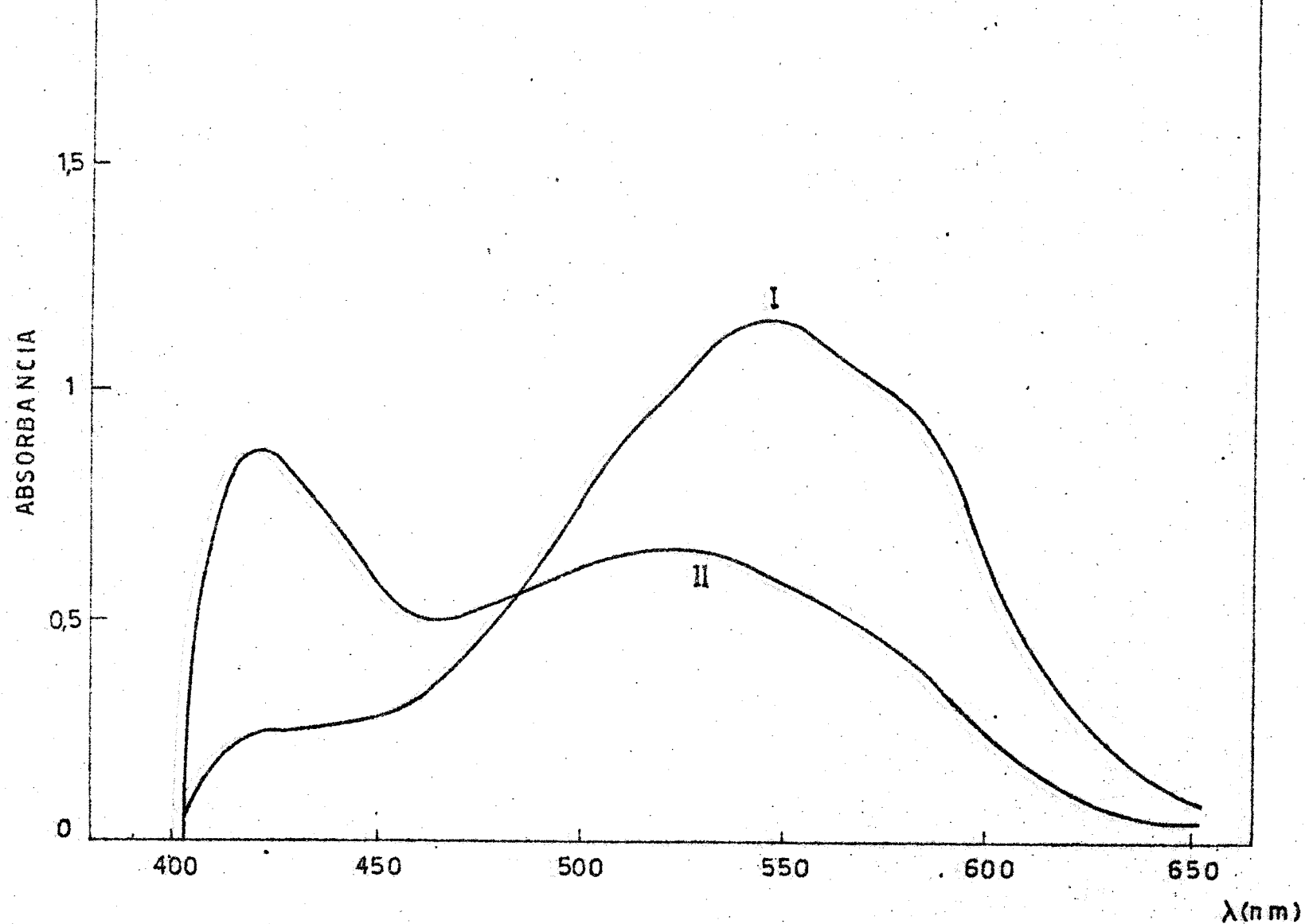


Figura XIII.- Espectro de absorción del complejo  $\text{Co(II)} - 3\text{-OH-PAA}$   
a  $\text{pH} = 4,5$

- I.- Al cabo de tres horas de preparada la muestra.
- II.- Inmediatamente de preparada.

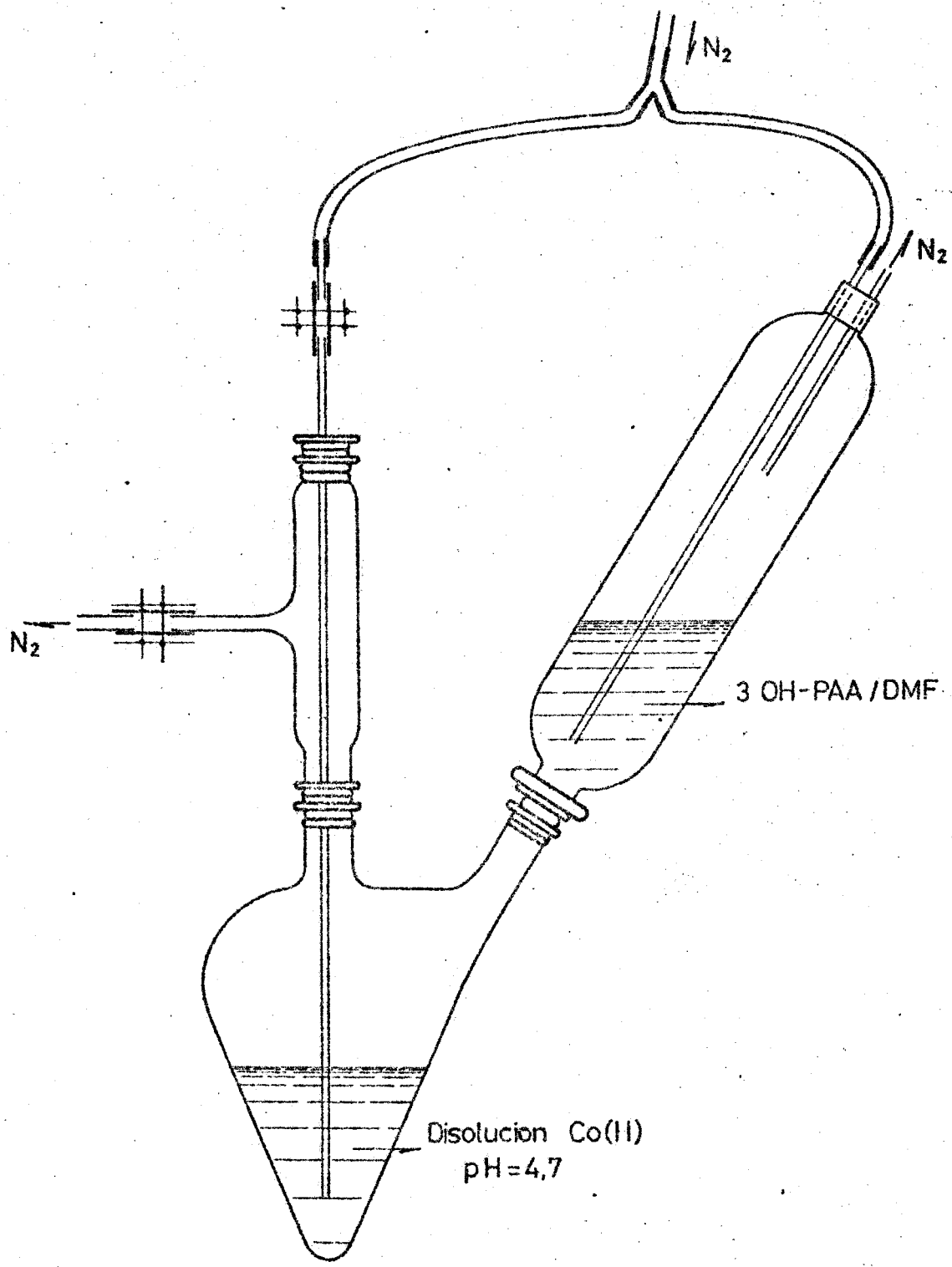


tante probable pues este estado de oxidación se estabiliza al formar complejos.

Presencia de oxidantes y reductores .- Se ha estudiado la presencia de oxidantes y reductores, que no afectan al mismo ligando, que como se sabe, es bastante inestable a los mismos.

Para acelerar la posible oxidación, se pasó una corriente de aire por las muestras durante tiempos distintos. Se comprobó que, a tiempos cortos ( una hora ) la inestabilidad era la misma, y que pasando esta corriente largo tiempo ( 4 horas ), la formación del complejo violáceo disminuía. Para comprobar asimismo, que no era el oxígeno disuelto el causante del retraso en la formación del complejo, se ideó el aparato representado en la Figura contigua, que nos permitía mezclar la disolución del reactivo y del cobalto a  $\text{pH} = 4,7$  en atmósfera inerte mediante el paso de nitrógeno durante media hora por cada una de las disoluciones. El sistema se comportaba exactamente igual que si se desarrollaba el color en presencia de aire.

La presencia de ácido ascórbico, reductor que no afecta a la acina, aceleraba enormemente el proceso, de tal forma, que se conseguía la estabilidad de las disoluciones violáceas en una hora. No han podido utilizarse reductores clásicos en sistemas fotométricos, como la hidracina ó la hidroxilamina, pues afectan al mismo ligando.



Estos resultados parecen confirmar que es el  $\text{Co(II)}$  el ión que forma el complejo con la 3-OH-PAA. Luego, este estudio no nos aclara la formación lenta del complejo violáceo.

Se estudian a continuación, otras variables que pudieren influir en la velocidad de formación del complejo :

Luz ultravioleta.— Se sometieron varias muestras a la acción de una lámpara U.V. durante tres ó más horas, comprobándose que la velocidad de reacción no aumentaba. Se pensó en esta posibilidad porque estos compuestos son intensamente fluorescentes a la luz U.V. y esta podría afectar al ligando, de tal forma, que favoreciera la formación del complejo.

Temperatura.— Se comprobó inmediatamente la influencia decisiva de esta variable, en la velocidad de formación del complejo. Al calentar las muestras a 50 - 60°C, durante 10 - 20 minutos, se incrementaba la coloración violácea, de tal forma que se conseguía casi inmediatamente la estabilidad, comprobada espectrofotométricamente.

A fin de resumir las experiencias realizadas, se ha estudiado a continuación las curvas absorbancia - tiempo, en las distintas condiciones que favorecen la formación del complejo. En matraces aforados de 25 ml se añaden  $\text{Co(II)}$  ( concen-

tracción final 2,18 ppm ), 10 ml de disolución de la 3-OH-PAA al 0,05 % en dimetilformamida, 4 ml de disolución reguladora ácido acético - acetato sódico de pH = 4,7 ; desarrollándose el color de forma distinta en cada muestra :

1 a ) A 20º C.

1b ) A 20º C y en presencia de un reductor ( 0,1 gra de ácido ascórbico )

2 a ) Mezclando reactivo y cobalto, calentados previamente a 50º C durante 5 minutos.

2 b ) Calentando la muestra reactivo-cobalto a 50º C, durante 5 minutos.

2 c ) Calentando la mezcla reactivo-cobalto a 50 º C, durante 15 minutos.

Las muestras se enrasan hasta la señal de aforo con etanol : agua ( 1:1) y se mide su absorbancia a 545 nm, a intervalos regulares de tiempo, frente a una disolución blanco, preparada de forma analoga pero sin catión.

Los resultados experimentales se expresan graficamente en la Figura XIV . La observación de la misma, resume lo explicado anteriormante. Para fines fotometricos se propone calentar la mezcla reactivo - cobalto, durante 15 minutos a 50º C y esperar 30 ó 60 minutos antes de medir, puesto que a partir de este intervalo de tiempo las disoluciones violaceas

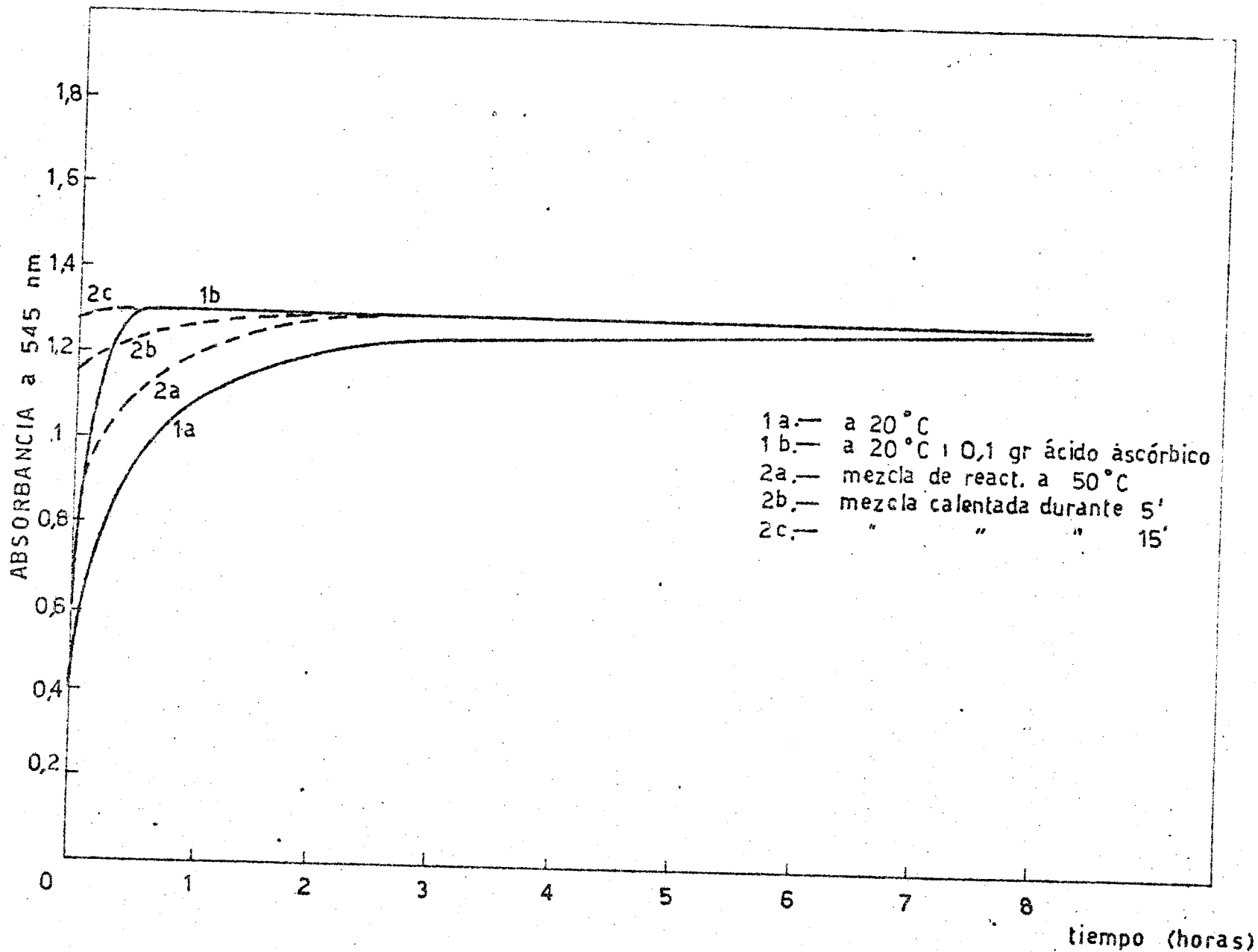


Figura XIV.- Estabilidad de las disoluciones coloreadas del complejo  
 Co(II) - 3-OH-PAA en distintas condiciones experimentales.

del complejo son perfectamente estables.

### II.1.2. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO EN DISOLUCION

Para determinar la estequiometría del complejo violáceo formado entre el Co(II) y la 3-OH-PAA, se siguen las técnicas fotométricas más clásicas : método de las Variaciones Continuas y de la Razon Molar. La preparación de las muestras es la descrita en II.1.1. El pH de las mismas se mantiene en 4,5 con disolución reguladora ácido acético- acetato sódico , pues es este el pH óptimo como se verá más adelante.

En el método de la Razon Molar se preparan varias muestras con una concentración constante de Co(II) ,  $1,5 \cdot 10^{-5}$  iones-g / l y cantidades crecientes de 3-OH-PAA en dimetilformamida, de tal forma que su concentración final sea proporcional a la anterior y la relación ligando / cobalto sea 1,2,3,etc. En la Figura XV se representan los resultados obtenidos , de los que se deduce una relación estequiometrica Co(II) : 3-OH-PA de 1 : 3.

En el método de las Variaciones Continuas se prepara una serie de muestras con volúmenes variables de disolución  $1,47 \cdot 10^{-4}$  M de Co(II) y 3-OH-PAA / dimetilformamida, de tal manera que la suma de ambos volúmenes sea constante e igual a 12 . De nuevo se confirma que la relación estequiometrica entre el Co y el ligando es 1:3, ( Figura XV ).

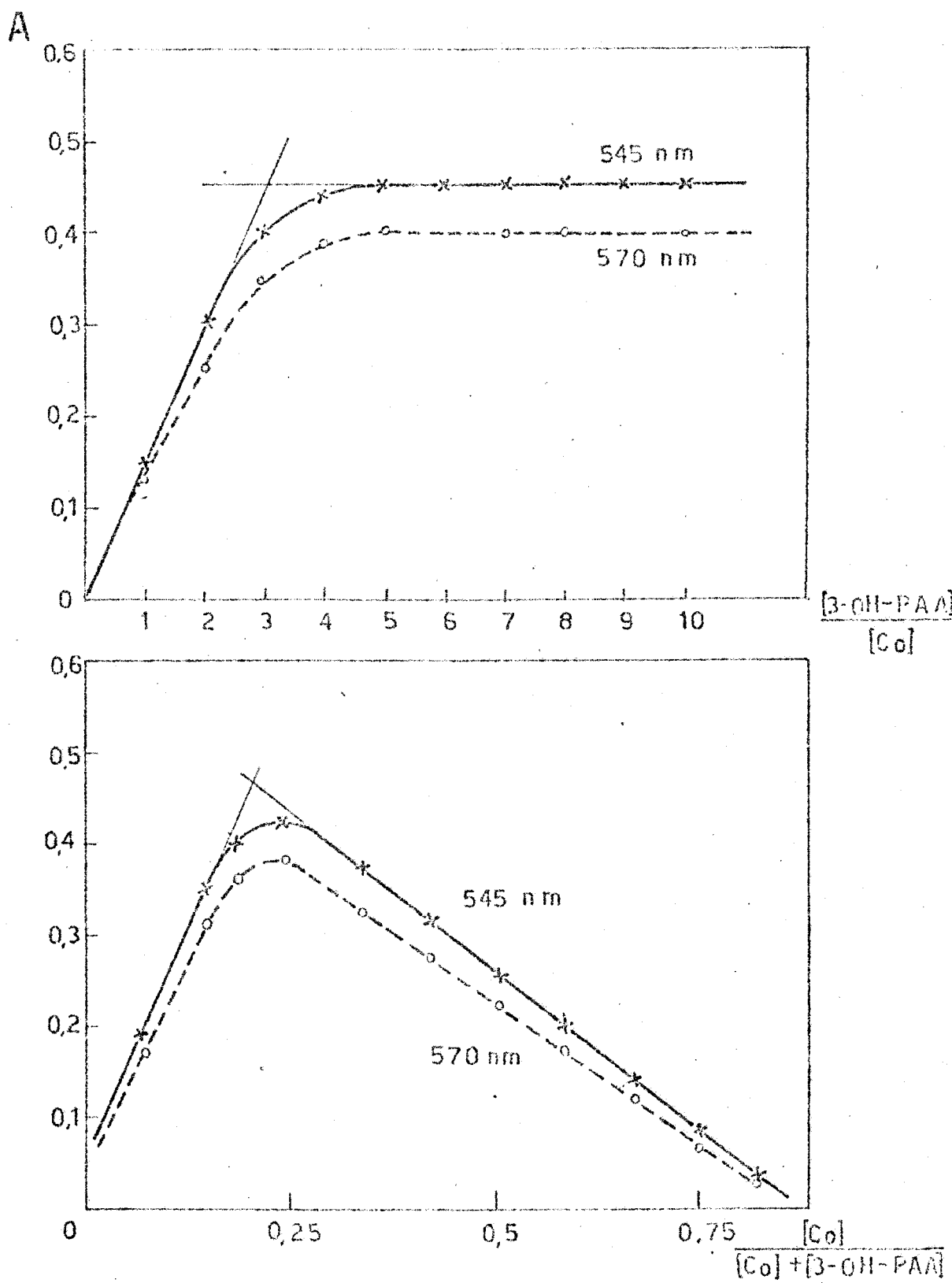


Figura XV.- Estequiometria del complejo Co(II)-3-OH-PAA en disolución.

Para que se forme el complejo violáceo el ión  $\text{Co(II)}$  debe rodearse de tres ligandos bastante voluminosos, lo cual puede ir acompañado de un cierto impedimento estérico. Esta podría ser la causa de que el complejo se formara lentamente y de la influencia positiva de la temperatura en la reacción.

### II.1.3. CALCULO DE LA CONSTANTE APARENTE DE FORMACION DEL COMPLEJO

La expresión de la constante aparente de formación del complejo violáceo es :

$$M + 3L = ML_3$$

$$K_c = \frac{(ML_3)^x}{(M)^x (L)^{3x}} \quad (1)$$

Siendo  $( )^x$ , las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies.

La curvatura de la línea de la Razón Molar ( RM ) y (6) de las Variaciones Continuas (VC) en el entorno de la composición estequiométrica, puede aprovecharse para calcular la constante aparente de formación del complejo. El método se basa en la diferencia que existe entre la absorbancia (  $A_m$  ), que co-



responde a la total formación del complejo ( línea horizontal en RM y líneas que se cruzan en VC ) y la absorbancia experimental ( $A_s$ ) en este punto. En cada uno de estos puntos se conoce la concentración inicial del cobalto ( $(M)_i$ ) y de la 3-OH-PAA, ( $(L)_i$ ), que viene dada por el valor de las abscisas.

La concentración de la especie compleja en el equilibrio, única que presente absorción, en la longitud de onda ( 545 nm ) en que se mide, vendrá dada por la expresión :

$$(ML_3)^* = (M)_i \cdot \frac{A_s}{A_m} \quad (2)$$

y las concentraciones de ligando y metal en el equilibrio serán

$$(M)^* = (M)_i - (ML_3)^* \quad (3)$$

$$(L)^* = (L)_i - 3 (ML_3)^* \quad (4)$$

Sustituyendo los valores numéricos obtenidos mediante (2), (3) y (4) en la expresión (1), se obtiene el valor numérico de la constante de equilibrio de formación del complejo.

En la Tabla VII se detallan los resultados de seis cálculos de la constante de formación. Los valores de los cuatro primeros se toman de la curva de la Razón Molar. Las absorbancias máximas ( $A_m$ ) es la misma en todos los casos. Los

TABLA VII

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE FORMACION DEL COMPLEJO

$(M)_{\text{inicial}}$	$(L)_{\text{inicial}}$	$A_{m_1} / A_{m_2}$	$(ML_3)^*$	$(M)^*$	$(L)^*$	$K_c$
$1,48 \cdot 10^{-5}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	(RM) 0,940	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-6}$	$10,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
"	$4,81 \cdot 10^{-5}$	(RM) 0,911	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{16}$
"	$3,85 \cdot 10^{-5}$	(RM) 0,795	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{16}$
"	$3,70 \cdot 10^{-5}$	(RM) 0,777	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{16}$
$1,56 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	(VC) 0,936	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$11,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{16}$
$1,66 \cdot 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-5}$	(VC) 0,930	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{16}$

VALOR MEDIO :  $1,7 \cdot 10^{16}$

/(RM) Datos tomados del metodo de la Razon Molar

(VC) Datos tomados del metodo de las Variaciones Continuas.

valores de ( $A_s$ ) de la curva de las Variaciones Continuas se toman en el entorno estequiométrico de tal forma que las absorbancias máximas ( $A_m$ ) estén en las dos rectas que se cruzan.

En la última columna están los diferentes valores de  $K_c$  calculados experimentalmente. El valor medio es :

$$K_c = 1,7 \cdot 10^{16}$$

lo que supone que el complejo está poco disociado en disolución.

Las muestras se midieron a temperatura ambiente ( 20° C ), aunque fueron sometidas a un calentamiento previo ( 15 minutos a 50° C ) según las condiciones óptimas de formación del complejo.

La proporción de dimetilformamida no tiene gran influencia, pues se tiene resultados análogos en un medio 12 % y en otro que es 50 %. Hay que considerar que la constante dieléctrica de la dimetilformamida (  $\epsilon = 37$  ) es más alta que la del etanol, cuya proporción influye normalmente en el valor de la constante de equilibrio.

#### II.1.4. EXTRACCION DEL COMPLEJO

Se ha ensayado la extracción del complejo violáceo con numerosos disolventes orgánicos inmiscibles con el agua ( cloroformo, sulfuro de carbono, benceno, tolueno, alcohol amílico, isobutil-metil cetona , etc ). Solo se ha logrado su extra

ción en alcohol bencílico. Un somero estudio de esta técnica, nos ha mostrado que los máximos de absorción del complejo se desplazan batocromicamente en medio orgánico ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  y un "hombro" a  $590 \text{ nm}$ ), apareciendo el color violeta más nítido. La sensibilidad es prácticamente la misma.

#### II.1.5. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACION PARA LA FOTOMETRIA DEL COBALTO

Uno de los datos más importantes que se necesitan para establecer un método fotométrico es la ZONA OPTIMA DE pH. Se preparen varias muestras a distintos pH, que contienen 0,87 ppm de Co(II), 5 ml de reactivo al 0,02 % en dimetilformamida y volúmenes variables de disoluciones de HCl y NaOH de diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos experimentalmente, se expresan en la Table VIII y se representan gráficamente en la Figura XVI, en la que se observa la variación de la absorbancia a 545 y 570 nm con el pH. La zona óptima está comprendida entre  $\text{pH} = 4,25$  y  $\text{pH} = 4,6$ . De la observación de estos datos se propone desarrollar el color a  $\text{pH} = 4,5$ . Para ello se prepare una disolución reguladora ácido acético acetato sódico de este pH.

TABLA VIII  
INFLUENCIA DEL pH

pH	ABSORBANCIA	
	545 nm	570 nm
2,4	0,000	0,000
2,7	0,010	0,005
3,4	0,080	0,044
3,5	0,115	0,075
3,6	0,269	0,165
3,7	0,210	0,133
3,8	0,300	0,195
3,9	0,308	0,205
4,0	0,350	0,240
4,1	0,380	0,270
4,3	0,420	0,307
4,5	0,420	0,326
4,6	0,420	0,337
4,8	0,333	0,276
4,9	0,320	0,265
5,2	0,285	0,215
5,7	0,183	0,140
5,9	0,176	0,138
6,5	0,150	0,104
7,1	0,130	0,090
7,7	0,115	0,084
8,2	0,110	0,080
8,8	0,110	0,080
9,2	0,110	0,078
9,4	0,014	0,007
9,6	0,014	0,007

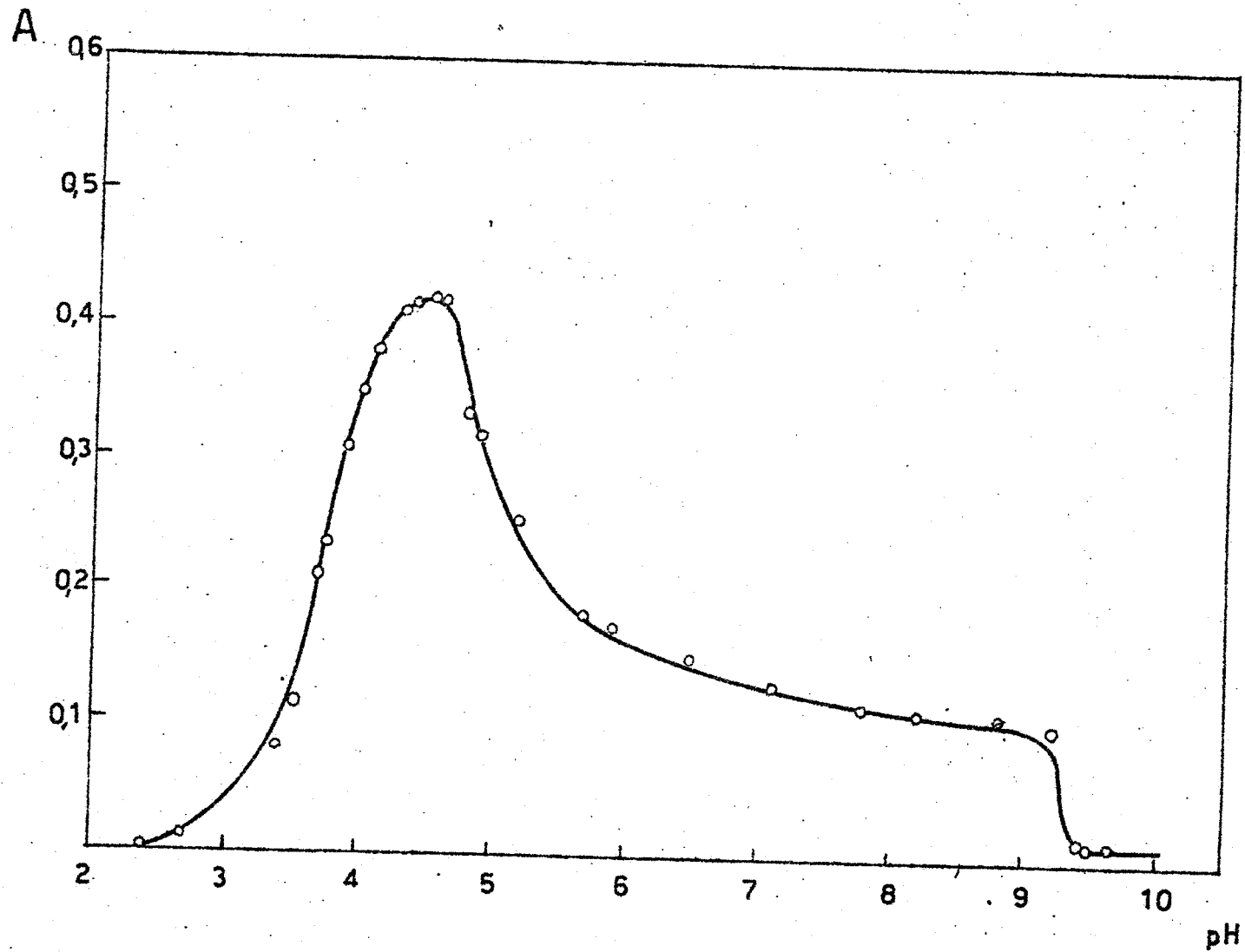


Figura XVI.- Influencia del pH en la formación del complejo  
3-OH-PAA - Co(II).

Para determinar empíricamente la CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO en la preparación de las muestras, se preparan una serie de ellas, con una concentración fija de Co(II), 0,87 ppm, 5 ml de disolución reguladora y cantidades crecientes de la 3-OH-PAA al 0,001 % en dimetilformamida. Los resultados de esta serie de experiencias se detallan en la Tabla IX. De la observación de estos datos, se proponen 5 ml de reactivo al 0,02 % en dimetilformamida, que es suficiente incluso cuando la cantidad de Co(II) es mucho mayor que la utilizada en esta experiencia. Esto se confirma por el cumplimiento de la ley de Beer y por el cálculo estequiométrico.

Al estudiar las características del complejo, se comprobó que el calor favorecía la estabilidad de las muestras. Vamos ahora a estudiar el TIEMPO OPTIMO DE CALENTAMIENTO, para lo cual se preparan varias muestras con 0,87 ppm de Co(II), 5 ml de disolución al 0,02 % del reactivo en dimetilformamida, 4 ml de disolución reguladora ácido acético-acetato sódico de pH 4,5, y se someten a distintos tiempos de calentamiento a 50 °C. Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla X, de la que se deduce que un calentamiento de un cuarto de hora es suficiente.

Se ha comprobado experimentalmente que se obtienen los mismos resultados, tanto si se mide la absorbancia frente a un blanco preparado de igual forma, pero sin cobalto, como frente a agua destilada.

TABLA IX

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reactivo al 0,001 %	ABSORBANCIA	
	545 nm	570 nm
1,0	0,142	0,125
2,0	0,295	0,255
3,0	0,390	0,340
4,0	0,440	0,390
5,0	0,450	0,400
6,0	0,450	0,400
7,0	0,458	0,405
8,0	0,456	0,405
9,0	0,450	0,400
10,0	0,450	0,407

TABLA X

TIEMPO OPTIMO DE CALENTAMIENTO

Tiempo de ca- lentamiento (minutos )	ABSORBANCIA	
	545 nm	570 nm
5,0	0,450	0,365
10,0	0,465	0,390
15,0	0,465	0,390
20,0	0,465	0,395
30,0	0,470	0,400



Una vez determinadas todas las variables que pueden influir en la determinación fotométrica de cobalto, se propone la siguiente

Técnica .- En erlemmeyer de 100 ml, se introduce la disolución que contiene trazas de cobalto ( desde 4 a 40 gammas ), 4 ml de disolución reguladora ácido acético-acetato sódico de pH = 4,5 y 5 ml de disolución al 0,02 % de la 3-OH-PAA en dimetilformamida. Se introducen durante 15 minutos en un baño maria a 50° C. Una vez enfriados, se transvasan a matraces aforados de 25 ml, y se enrasan con los líquidos de lavado de los erlemmeyers ( agua destilada ). Al cabo de una hora de su preparación, se mide su absorbancia a 545 y 570 nm frente a agua destilada como blanco.

## II,1,6. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

Con la técnica propuesta, se preparan nueve muestras, en las que se varia la cantidad de cobalto ( de 0,18 a 1,57 ppm ). En la Tabla XI se reseñan los datos obtenidos, que se representan graficamente en la Figura XVII. En ellas se

TABLA XI

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER

ppm de Co(II)	ABSORBANCIA	
	545 nm	570 nm
0,17	0,102	0,085
0,35	0,190	0,160
0,52	0,280	0,235
0,70	0,370	0,315
0,87	0,465	0,394
1,05	0,545	0,470
1,22	0,650	0,550
1,34	0,730	0,630
1,57	0,830	0,600

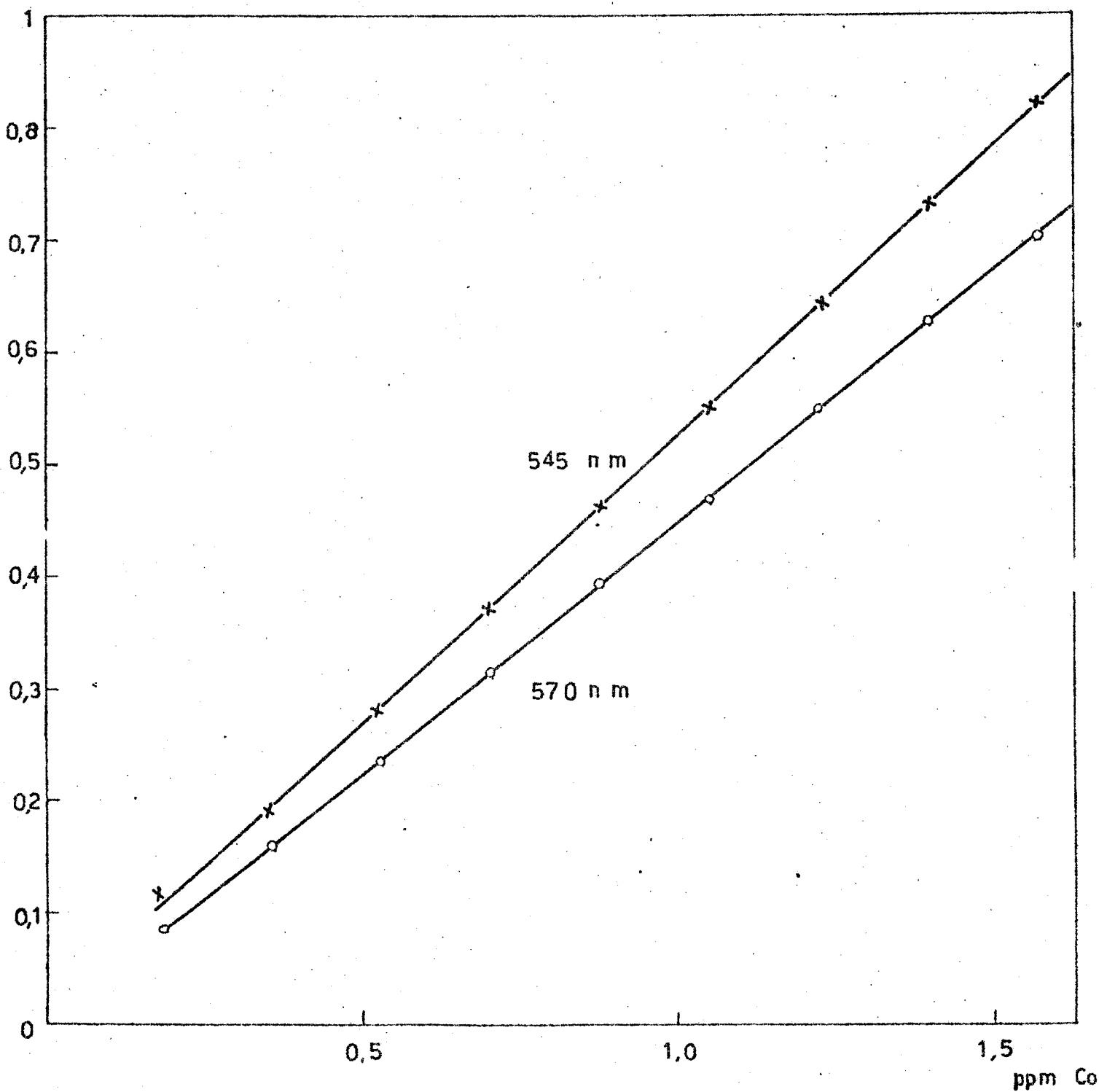


Figura XVII.- Ley de Beer del complejo Co(II) - 3-OH-PAA

comprueba el cumplimiento de la ley de Beer a 545 y 570 nm.

De estos valores se calcula las pendientes de las rectas por el método de los mínimos cuadrados (19). Los valores encontrados son :

$$\underline{b = 0,552} \quad ( 545 \text{ nm} )$$

$$\underline{b = 0,452} \quad ( 570 \text{ nm} )$$

Si se considera que las rectas pasan por el origen de coordenadas ( n = 0 ) la expresión matemática de las rectas es  $y = b \cdot x$ . La absorptividad molar (  $\epsilon$  ) se deduce de la expresión de la ley de Beer

$$y = A = \epsilon \cdot l \cdot c = b \cdot x$$

A = Absorbancia

l = 1,0 cm de paso de luz

c = concentración de cobalto en iones -g / l.

x = concentración de Co(II) en ppm.

$$\epsilon = \frac{b \cdot x}{l \cdot c}$$

Si se convierte la concentración de cobalto en iones-grs/l,

queda :

$$\xi = \frac{0.58,93}{1,0} \cdot 10^3$$

sustituyendo en esta fórmula los correspondientes valores numéricos, se obtienen las absorptividades molares

$$\xi_{545} = 30.430 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\xi_{570} = 26.630 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

a las longitudes de onda en que se ha llevado a cabo el estudio fotométrico.

#### II.1.7. SEGURIDAD Y PRECISION DEL METODO

Siguiendo las indicaciones de Ringbon (20) se ha representado la variación del % de transmisión con el logaritmo de la concentración de cobalto. De su observación se desprende que la zona de mínimo error, está comprendida entre 0,3 y 1,6 ppm de cobalto, que corresponde al tramo recto de la línea representada.

Para estudiar la reproductividad del método se han preparado, en condiciones independientes, once muestras que contienen 0,87 ppm de cobalto en forma compleja, cantidad comprendida en la zona de mínimo error. Según los cálculos des-

critos por W. J. Youden (21). Representando por  $x$  los valores de la absorbancia a 545 ó 570 nm de cada disolución, por  $(x - \bar{X})$  las diferencias que existen entre cada valor de  $x$  y la media aritmética  $\bar{X}$  de todos ellos, y por  $(x - \bar{X})^2$  los cuadrados de estas diferencias, se obtienen las Tablas XII y XIII. De los valores de estas se deduce que

$$\bar{X}_{545} = 0,468 \qquad \sum (x - \bar{X})^2_{545} = 157 \cdot 10^{-6}$$

$$\bar{X}_{570} = 0,395 \qquad \sum (x - \bar{X})^2_{570} = 75 \cdot 10^{-6}$$

La desviación estándar  $S$ , viene dada por la expresión :

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

$$S_{545} = 3,96 \cdot 10^{-3}$$

$$S_{570} = 3,76 \cdot 10^{-3}$$

y la desviación estándar de la media,  $S_m$  :

$$S_m = \pm \frac{S}{\sqrt{n}}$$

TABLA XII

REPRODUCTIVIDAD DEL METODO A 545 nm

$x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
465	- 3	9
465	- 3	9
469	1	1
475	7	49
465	- 3	9
474	- 6	36
465	- 3	9
465	- 3	9
465	- 3	9
465	- 3	9
465	- 3	9

TABLA XIII

REPRODUCTIVIDAD A 570 nm

$x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
395	0,0	0,0
395	0,0	0,0
395	0,0	0,0
400	5,0	25,0
395	0,0	0,0
400	5,0	25,0
395	0,0	0,0
390	- 5,0	25,0
390	- 5,0	25,0
395	0,0	0,0
395	0,0	0,0

$$s_{m545} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$s_{m570} = 0,867 \cdot 10^{-3}$$

El porcentaje de error de la media se calcula a partir de la expresión :

$$\% \text{ error} = \frac{100 \cdot t \cdot \frac{s}{m}}{\bar{X}}$$

Para unos límites de confianza del 95 %, con 10 grados de libertad,  $t = 2,23$  ; así pues el porcentaje de error será

$$\% \text{ error}_{545} = 0,50$$

$$\% \text{ error}_{570} = 0,46$$

Por tanto el 95 %, de la serie de once medidas estará comprendido entre  $0,468 \pm 0,003$  para 545 nm y  $0,395 \pm 0,002$  para 570 nm, lo que representa un pequeño porcentaje de error en la determinación fotométrica de cobalto.

#### II.1.8. INTERFERENCIAS

Con la técnica propuesta, se preparan numerosas muestras con una concentración de cobalto de 0,87 ppm, y concentraciones variables de iones extraños según su influencia. El



"techo" elegido es de 100 ppm de los mismos. En la Tabla XIV se detallan todos los resultados obtenidos.

Los errores se calculan a partir del valor medio de las absorbancias de once muestras con la misma concentración de cobalto, en ausencia de los iones extraños.

Los iones Pb(II), W(VI), Bi(III), As(III), Mo(VI), Se(IV), Zn(II), Mn(II), Al(III), La(III), Ce(IV), Ba(II), Ca(II), Sr(II), Mg(II), Rb(I), Li(I),  $PO_4$ ,  $SCN^-$ , citratos, tartratos, no interfieren cuando están presentes en concentraciones de 100 ppm

En concentraciones comprendidas entre 5 y 50 ppm interfieren los iones Cd(II),  $UO_2(II)$  y  $C_2O_4^{=}$ .

A partir de 5, ppm (seis veces la concentración de cobalto en peso) interfieren: Ag(I), Hg(I), y (II), Au(III), Pd(II), Fe(III), Cu(II) y (I), Ni(II), Cr(III), Ti(IV), V(V),  $S_2O_3^{=}$  y AEDT. De ellos, Pd(II), Ni(II), V(V), y el AEDT originan la perturbación cuantitativamente más notable (a la misma concentración de cobalto).

TABLA XIV  
INTERFERENCIAS

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 545 nm	Co(II) ENCONTRA DO	% ERROR 545nm
0,87	5, Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,515	0,93	+10,7
"	100, Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,465	0,87	0
"	5, Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	0,510	0,95	+9,84
"	100, W(VI)	W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,465	0,87	0
"	5, Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,490	0,91	+5,3
"	5, Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,455	0,85	-2,1
"	100, Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,465	0,87	0
"	100, As(III)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,460	0,85	-1,1
"	6, Sn(II)	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,455	0,84	-2,1
"	100, Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	0,460	0,85	-1,1
"	5, Pt(IV)	(PtCl <sub>6</sub> )H <sub>2</sub>	0,505	0,94	+8,6
"	5, Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	0,395	0,74	-1,5
"	5, Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,860	1,63	+85
"	100, Se(IV)	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	0,450	0,84	-3,2

## INTERFERENCIAS ( CONTINUACION )

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 545nm	Co(II) ENCONTRADO	%ERROR 545 nm
0,87	5, Fe(III)	FeCl <sub>3</sub>	0,365	0,68	-21,4
"	5, Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	0,520	0,97	+11,8
"	5, Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,246	0,45	-51,
"	100 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,490	0,91	+5,3
"	100 Mn(II)	MnCl <sub>2</sub>	0,490	0,91	+5,3
"	100 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,465	0,87	0
"	5, CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,272	0,51	-41,3
"	50 Th(IV)	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,430	0,80	-8,0
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,410	0,77	-11,8
"	100 La(III)	LaNO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,460	0,85	-1,1
"	5, Ti(IV)	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,385	0,73	-17,2
"	5, V(V)	NaVO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,310	0,58	-33
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,465	0,87	0
"	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,475	0,88	+2,1

INTERFERENCIAS ( CONTINUACION )

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 545 nm	Co(II) ENCONTRADO	%ERROR 545 nm
0,87	100 Sr(II)	SrCl <sub>2</sub>	0,460	0,85	-1,1
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,465	0,87	0
"	100 Rb(I)	RbCl	0,465	0,87	0
"	100 Li(I)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,465	0,87	0
"	100 PO <sub>4</sub>	Sodica	0,465	0,87	0
"	100 SCN <sup>-</sup>	"	0,465	0,67	0
"	5, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	"	0,430	0,80	-5,2
"	100 citratos	"	0,450	0,84	-3,2
"	100 tartratos	"	0,460	0,85	-1,1
"	5, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	"	0,450	0,84	-3,2
"	5, AEDT	"	0,010	0,018	-96,8

INTERFERENCIAS ( CONTINUACION )

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 570 nm	Co(II) ENCONTRADO	%ERROR 570 nm
0,87	5, Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,430	0,96	+ 11,3
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,395	0,87	0
"	5, Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	0,425	0,93	+7,2
"	100 W(VI)	W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0,395	0,87	0
"	5, Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,410	0,90	+3,8
"	5, Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,385	0,84	-2,5
"	100 Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,395	0,87	0
"	100 As(III)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,385	0,85	-1,3
"	6 Sn(II)	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,390	0,86	-1,1
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	0,390	0,85	-1,2
"	5, Pt(IV)	(PtCl <sub>6</sub> )H <sub>2</sub>	0,410	0,90	+3,8
"	5, Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	0,335	0,73	-15,1
"	5, Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,690	1,52	+75

INTERFERENCIAS ( CONTINUACION )

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 570 nm	Co(II) ENCONTRADO	%ERROR 570nm
0,87	100 Se(IV)	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	0,385	0,84	-2,
"	5, Fe(II)	$\text{FeCl}_3$	0,295	0,64	-25
"	5, Cu(II)	$\text{CuSO}_4$	0,260	0,57	-34
"	5, Ni(II)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,184	0,40	-53
"	100 Zn(II)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,400	0,88	+1
"	100 Mn(II)	$\text{MnCl}_2$	0,410	0,90	+3,7
"	100 Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,395	0,87	0
"	5, $\text{CrO}_4^{=}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0,220	0,43	-44
"	50 Th(IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,350	0,77	-11
"	100 $\text{UO}_2(\text{II})$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,345	0,75	-12,0
"	100 La(III)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,395	0,87	0
"	5, Ti(IV)	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	0,265	0,58	-32
"	5, V(V)	$\text{NaVO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,250	0,55	-36
"	100 Ca(II)	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,395	0,87	0

INTERFERENCIAS (CONTINUACION)

Co(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 570 nm	Co(II) ENCONTRADO	%ERROR 570nm
0,87	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,405	0,89	+2,5
"	100 Sr(II)	SrCl <sub>2</sub>	0,390	0,85	-1,1
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,390	0,87	0
"	100 Rb(I)	RbCl	0,395	0,87	0
"	100 Li(I)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,395	0,87	0
"	100 PO <sub>4</sub>	Sodica	0,395	0,87	0
"	100 SCN <sup>-</sup>	"	0,395	0,87	0
"	5, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	"	0,360	0,77	-11,5
"	100 citratos	"	0,380	0,83	-3,7
"	100 tartratos	"	0,385	0,84	-2,5
"	5, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	"	0,380	0,83	-3,7
"	5, AEDT	"	0,008	0,01	-97,9

## II.2. ESTUDIO DE LA REACCION Co(II)-SAA EN DISOLUCION

Al mezclar disoluciones intensamente amarillas de SAA con disoluciones diluidas de Co(II), se origina una disolución amarilla-naranja, cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 530 nm, Figura XVIII. El pD de esta reacción es de 4,9. A concentraciones de Co(II) superiores a 12 ppm aparece un precipitado de color rojo del complejo Co(II) - SAA.

En este trabajo se determinan las diferentes variables que pueden influir en la formación de dicho compuesto, primeramente se estudia la influencia del pH y una vez encontrada la zona óptima de trabajo se investigan la influencia de la cantidad de reactivo y el cumplimiento de la ley de Beer, la estequiometría y la constante de formación del complejo.

### II.2.1. INFLUENCIA DEL pH

El color del compuesto Co(II) - SAA desaparece en medio ácido y se atenúa en medio alcalino,  $\text{pH} < 8,1$ . Para determinar la zona de pH en la que la absorción del complejo es máxima se sigue la siguiente

Técnica .- En matraces de 25 ml se ponen cantidades iguales de Co(II) de forma que



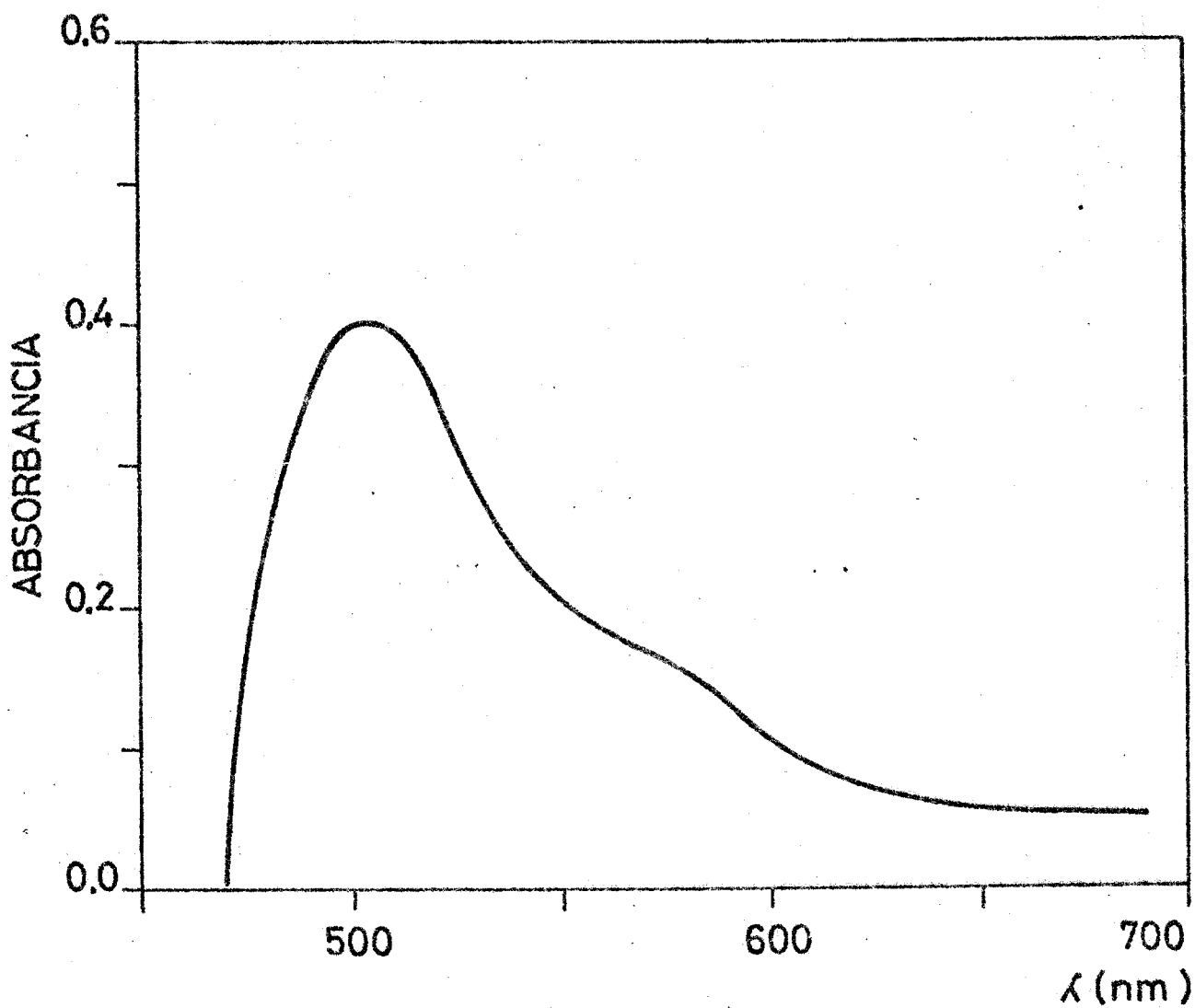


Figura XVIII.- Espectro de absorción del complejo  
Co(II) - SAA a pH = 8.

al diluir y enrasar la concentración es en todos los casos de 6,55 ppm. Se añade a cada muestra 10 ml de reactivo al 0,05 % en dimetilformamida, se ajusta el pH del medio con NaOH 0,01 molar y se enrasa con una mezcla etanol : agua ( 3 : 1 ), para evitar la precipitación del ligando. Se mide cada muestra frente a su blanco, a los 15 minutos de preparada.

Resultados obtenidos .-- En la Tabla XV aparecen los valores de absorbancias a 530 y 570 nm, para los distintos pH. La representación se hace en la Grafica XIX .

La zona de máxima absorción se da entre los valores de pH 7,8 y 8,1. En lo sucesivo se vá a trabajar en esta zona, usando NaOH 0,01 M para conseguir dicho pH.

#### II.2.2. ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION

En todos los casos para ajustar el pH se emplea NaOH 0,01 M. Las muestras se enrasan con una mezcla etanol : agua 3 : 1, para evitar la precipitación del ligando, que como se ha descrito en el Capitulo I es bastante insoluble. Las medidas se realizan a los 15 minutos de ser preparadas las muestras, evitándose así la precipitación del complejo Co(II) - SAA.

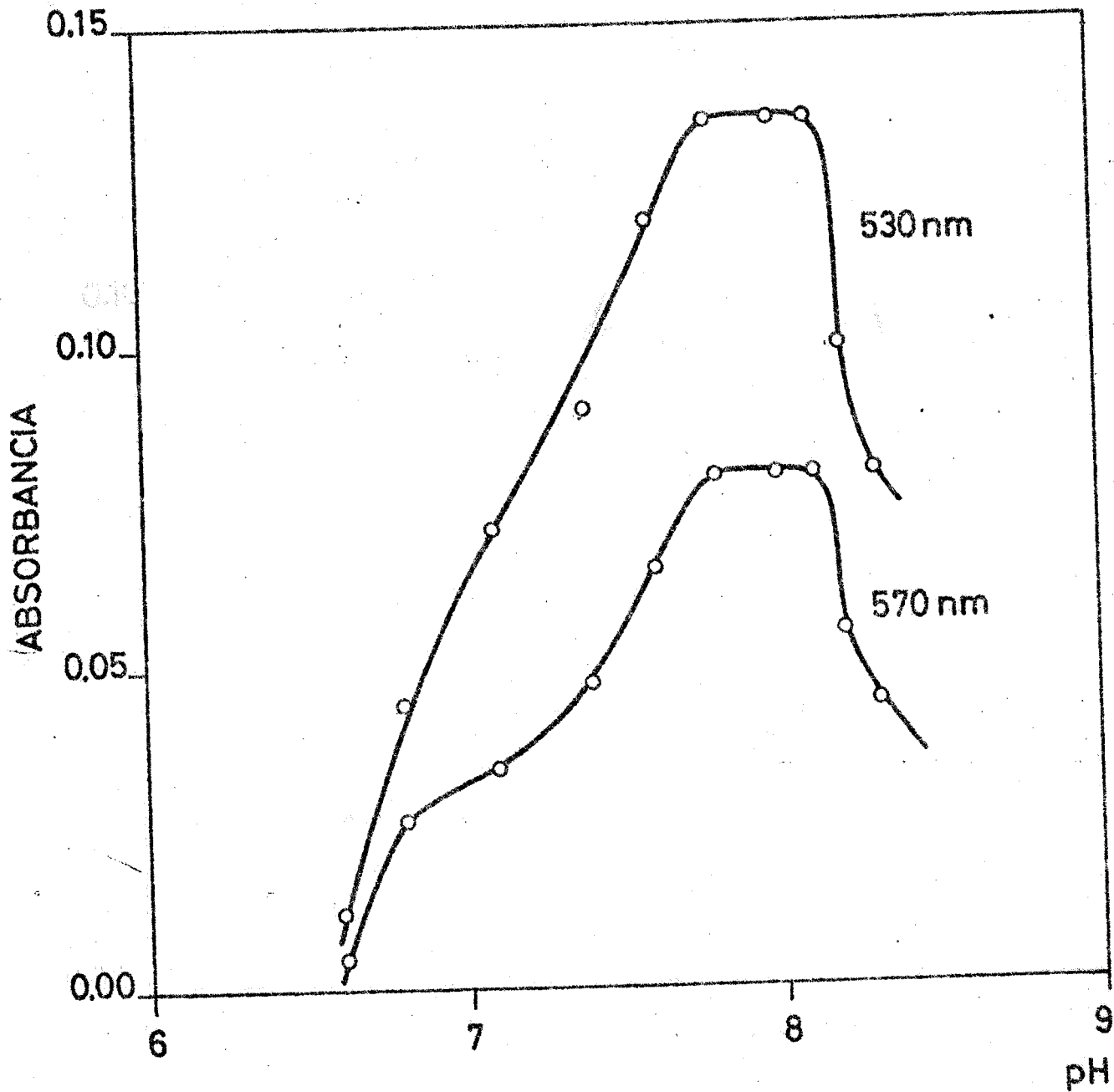


Figura XIX.- Influencia del pH en la formación del complejo Co(II) - SAA.

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO .-- Se mantiene constante la concentración de Co(II) y se varia el volumen de reactivo en diversas muestras, para determinar la cantidad necesaria para el desarrollo de la reacción como se hace en II.1.5. . La concentración de Co(II) se fija en 6,55 ppm, el reactivo se emplea al 0,067 % en DMF. El volumen de DMF en todas las muestras se mantiene constante ( 10 ml ). Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XVI. Para 6,55 ppm de cobalto son suficientes 2 ml de reactivo a la concentración indicada, se ponen 10 ml al 0,05 % en lo sucesivo para poder ampliar la zona de concentraciones de Co(II).

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER .-- La representación de la absorbancia en función de la concentración de Co(II) a 530 y 570 nm se expone en la Figura XX , en la que puede verse que la ley de Beer se cumple para concentraciones de 3,27 a 10,9 ppm de Co(II), lo que permite utilizar ambas longitudes de onda en la fotometria de Co(II).

Calculo de las absortividades molares .-- De los valores de la Grafica anterior se calculan las absortividades molares, aplicando el metodo de los mínimos cuadrados de la forma habitual.

Se obtienen los valores de 1350 a 530 nm y 1119 a 570 nm.

TABLA XV  
INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL COMPLEJO Co(II)- SAA

pH	ABSORBANCIA	
	530 nm	570 nm
6,6	0,012	0,005
6,8	0,045	0,027
7,1	0,072	0,035
7,4	0,090	0,048
7,6	0,120	0,066
7,8	0,135	0,080
8,0	0,135	0,080
8,1	0,130	0,080
8,2	0,100	0,055
8,3	0,080	0,045

TABLA XVI  
DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reac- tivo, 0,067%	ABSORBANCIA	
	530 nm	570 nm
0,25	0,054	0,027
0,50	0,080	0,047
0,75	0,102	0,054
1,00	0,107	0,060
1,25	0,115	0,062
1,50	0,120	0,070
2,00	0,125	0,070
2,50	0,130	0,074
3,00	0,130	0,070
4,00	0,130	0,070
5,00	0,130	0,070

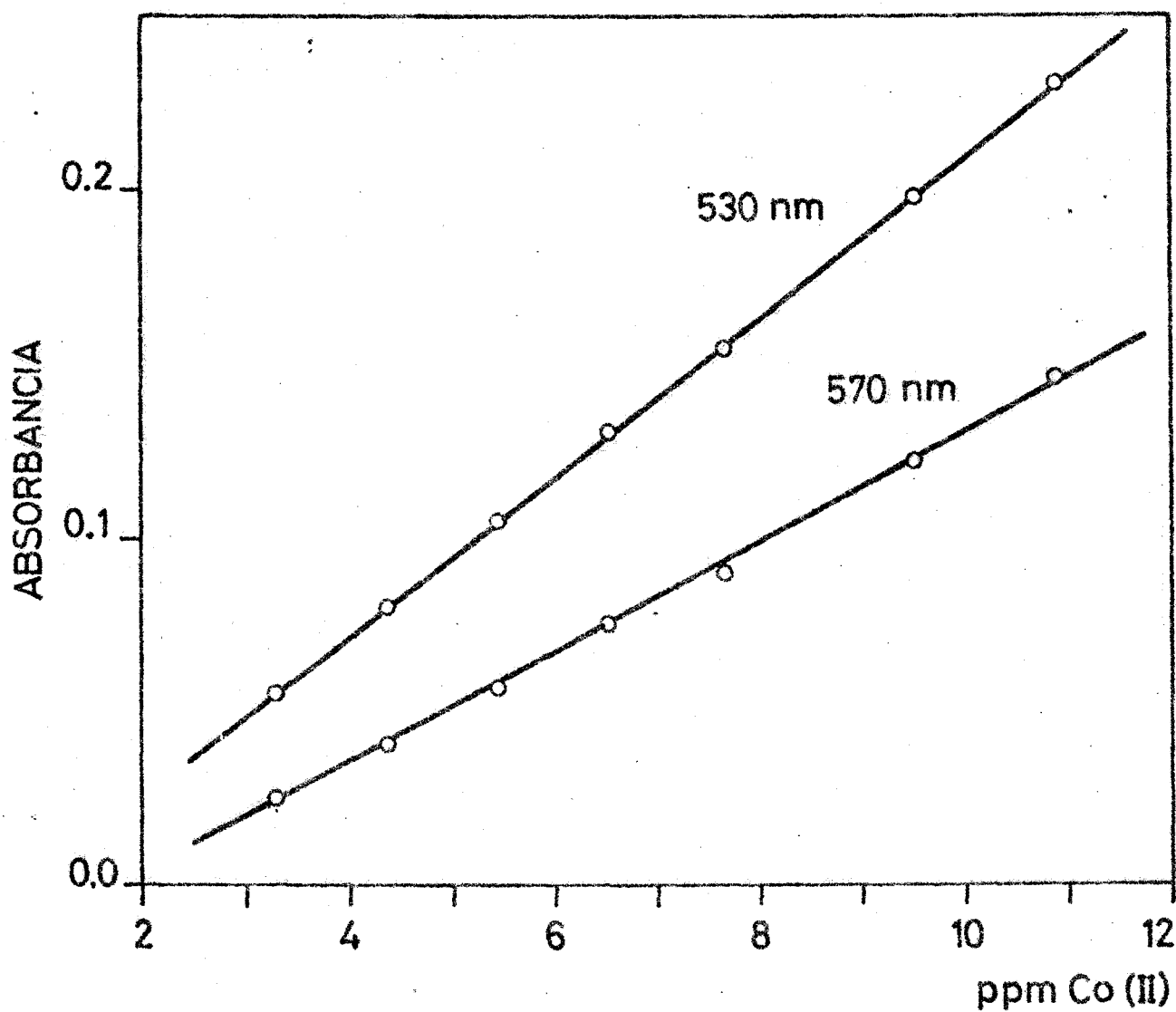


Figura XX.- Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Co(II) - SAA.

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO EN DISOLUCION .- Para determinar la estequiometria del complejo formado entre el Co(II) y la SAA, se sigue la técnica fotométrica clásica de la Razón Molar. La preparación de las muestras es la descrita anteriormente.

Con la técnica propuesta se preparan varias muestras con una concentración constante de cobalto y cantidades crecientes de SAA en DMF, de tal forma que su concentración final sea proporcional a la anterior y la relación ligando / cobalto sea 1,2,3 , etc. En la Figura XXI se representan los resultados obtenidos, de los que se deduce una relación estequiométrica Co(II) : SAA de 1:1.

CALCULO DE LA CONSTANTE APARENTE DE FORMACION DEL COMPLEJO

El método seguido es el mismo descrito en el apartado II.1.3.

El valor medio obtenido para la constante de formación es de  $2,0 \cdot 10^5$ , como puede comprobarse por los valores de la Tabla XVII .

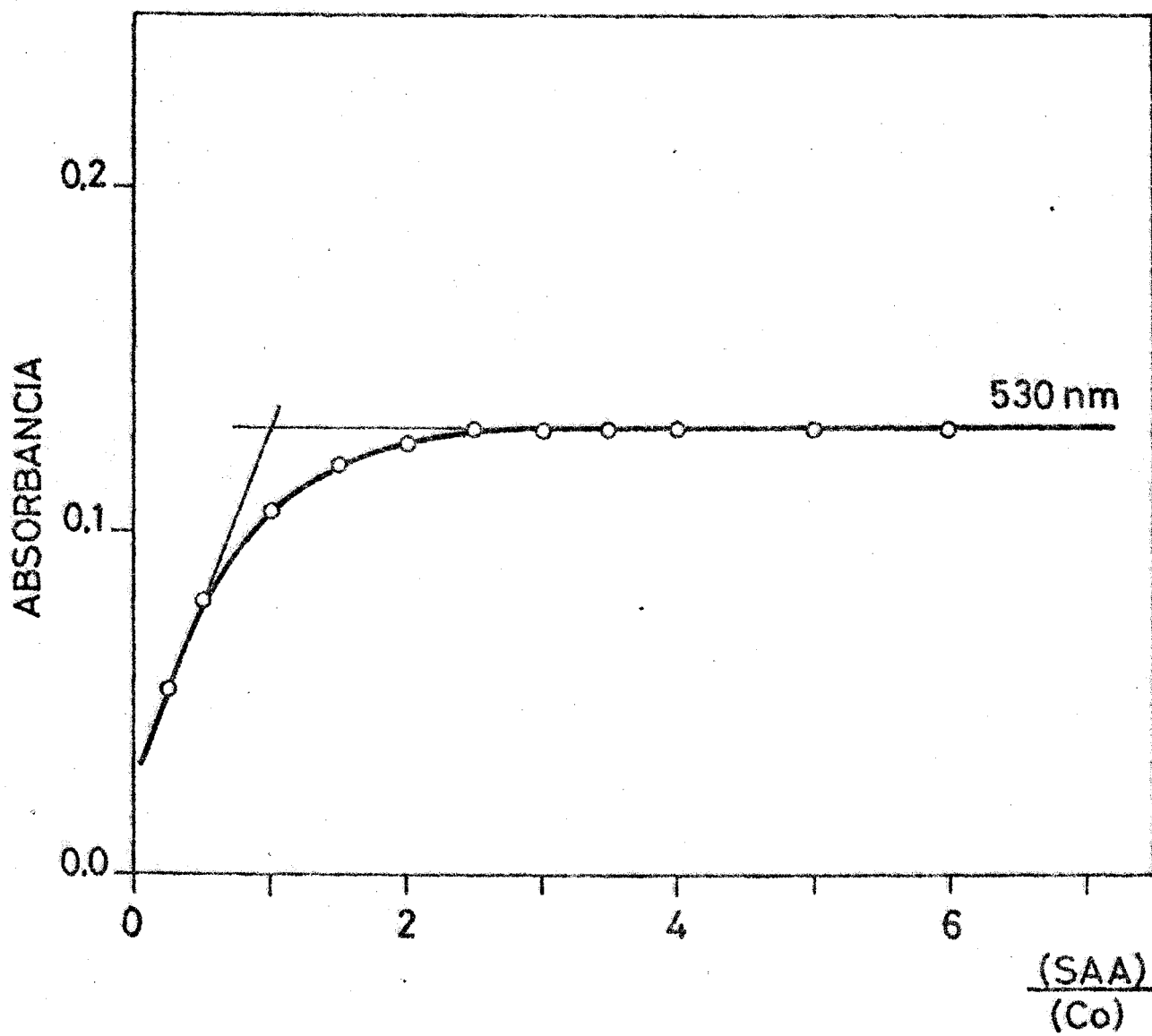


Figura XXI.- Estequiometria del complejo  $Co(II)$  - SAA en disolución.



TABLA XVII

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE FORMACION DEL COMPLEJO

$(m)_{\text{inicial}}$	$(L)_{\text{inicial}}$	$A_s/A_m$	$(ML)^*$	$(m)^*$	$(L)^*$	$K_c$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,83	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^5$
"	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,92	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$
"	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,87	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$

Valor medio :  $2,0 \cdot 10^5$

### II.3. ESTUDIO DE LA REACCION Co(II) - PAA EN DISOLUCION

Cuando se mezcla una disolución de PAA con otra de Co(II) se obtiene un compuesto soluble de color amarillo, cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 400 nm ( Figura XXII ). El pD de esta reacción es 4,9.

En este estudio se sigue un orden semejante al empleado anteriormente.

II.3.1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA REACCION .- Se ha estudiado la influencia del pH sobre el desarrollo de la reacción con el fin de localizar la zona óptima para las medidas fotométricas. Las muestras se preparan como sigue:

Técnica .- En matraces de 25 ml se ponen una cantidad fija de Co(II), tal que al diluir la concentración sea siempre de 10,9 ppm, 5 ml de disolución de PAA al 0,1 % en DMF y volúmenes variables de HCl y NaOH 0,01 M. Se enrasan con agua destilada y se mide al cabo de una hora frente a blancos preparados de forma análoga, a 390 , 400 y 410 nm.

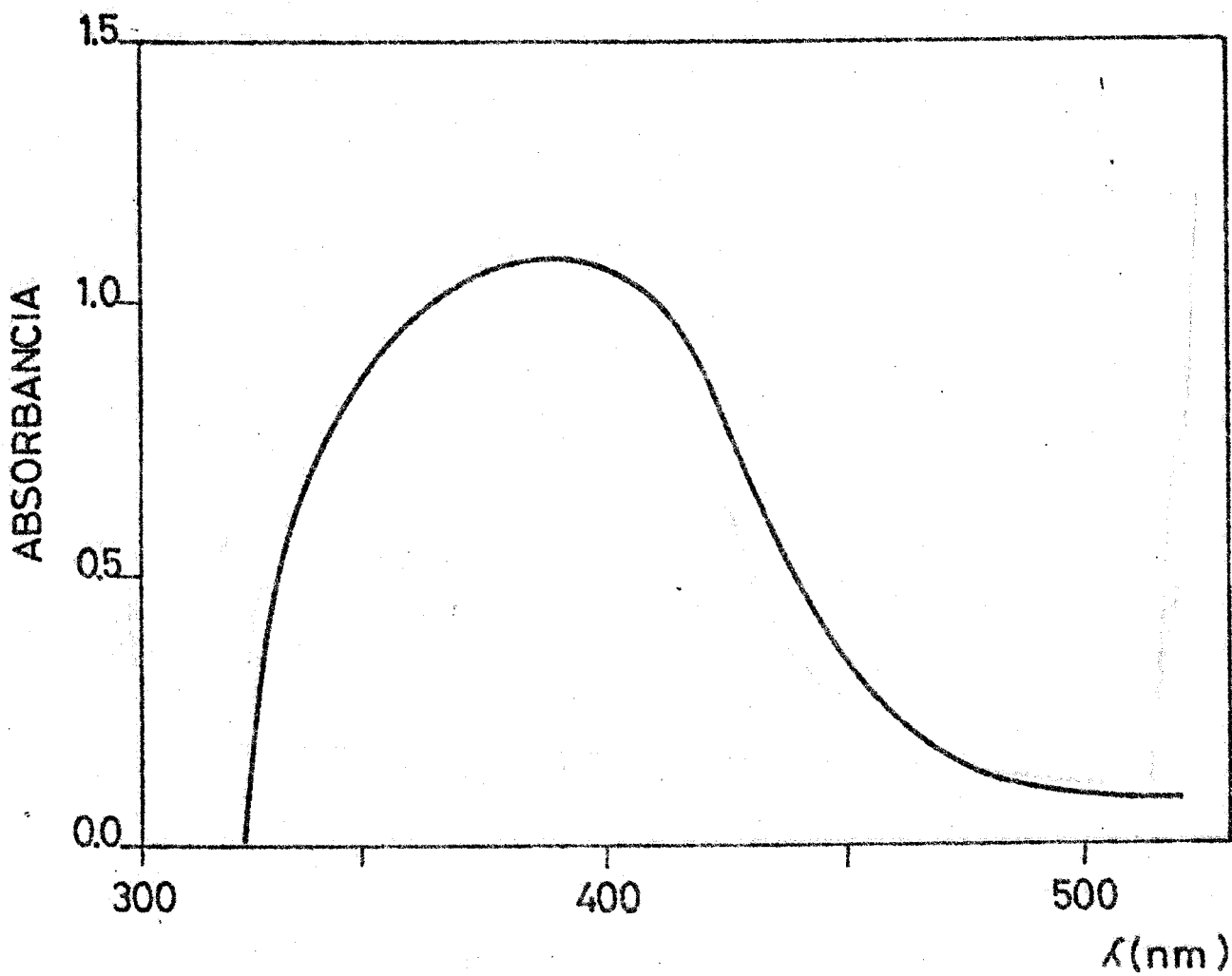


Figura XXII.- Espectro de absorción del complejo Co(II)-PAA en disolución.

En la Tabla XVIII se exponen los resultados obtenidos, los cuales se representan en la Grafica XXIII .

Conclusiones.- En la Grafica XXIII puede observarse que para valores de pH comprendidos entre 7,4 y 9,5 , la curva de absorción no experimenta variación apreciable. Para valores comprendidos entre 9,8 y 10,4 la absorbancia vuelve a estabilizarse, con un valor menor que el anterior, debido probablemente a la formación de un segundo complejo.

El estudio que sigue se realiza en la zona de pH comprendida entre 7,4 y 9,5, utilizando NaOH 0,01 M, afin de trabajar en la zona optima en la que la absorbancia es maxima y no experimenta variación para pequeñas variaciones de pH.

### II.3.2. ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION

Las medidas se realizan al cabo de una hora de preparadas las muestras. En todos los casos para ajustar el pH se emplea NaOH 0,01 M.

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO .- Se hace un estudio semejante al reseñado en II.1.5. , manteniendo constante la cantidad de Co(II) y variando la de reactivo. La concentración de Co(II) en las muestras en todos los casos es de 6,55 ppm, el pH se mantiene siempre en 8,6 , y se mide cada muestra frente a su blanco

TABLA XVIII

## INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH	ABSORBANCIA		
	390 nm	400 nm	410 nm
4,4	0,220	0,245	0,275
4,5	0,175	0,235	0,260
4,6	0,155	0,230	0,270
4,7	0,124	0,220	0,280
4,8	0,105	0,215	0,285
5,1	0,035	0,175	0,275
6,3	0,110	0,090	0,080
6,7	0,255	0,224	0,222
7,0	0,510	0,510	0,470
7,1	0,570	0,570	0,530
7,4	0,690	0,720	0,680
7,9	0,690	0,720	0,680
9,0	0,680	0,710	0,690
9,3	0,670	0,710	0,690
9,5	0,680	0,710	0,670
9,8	0,510	0,550	0,570
10,2	0,520	0,560	0,520
10,4	0,520	0,560	0,520

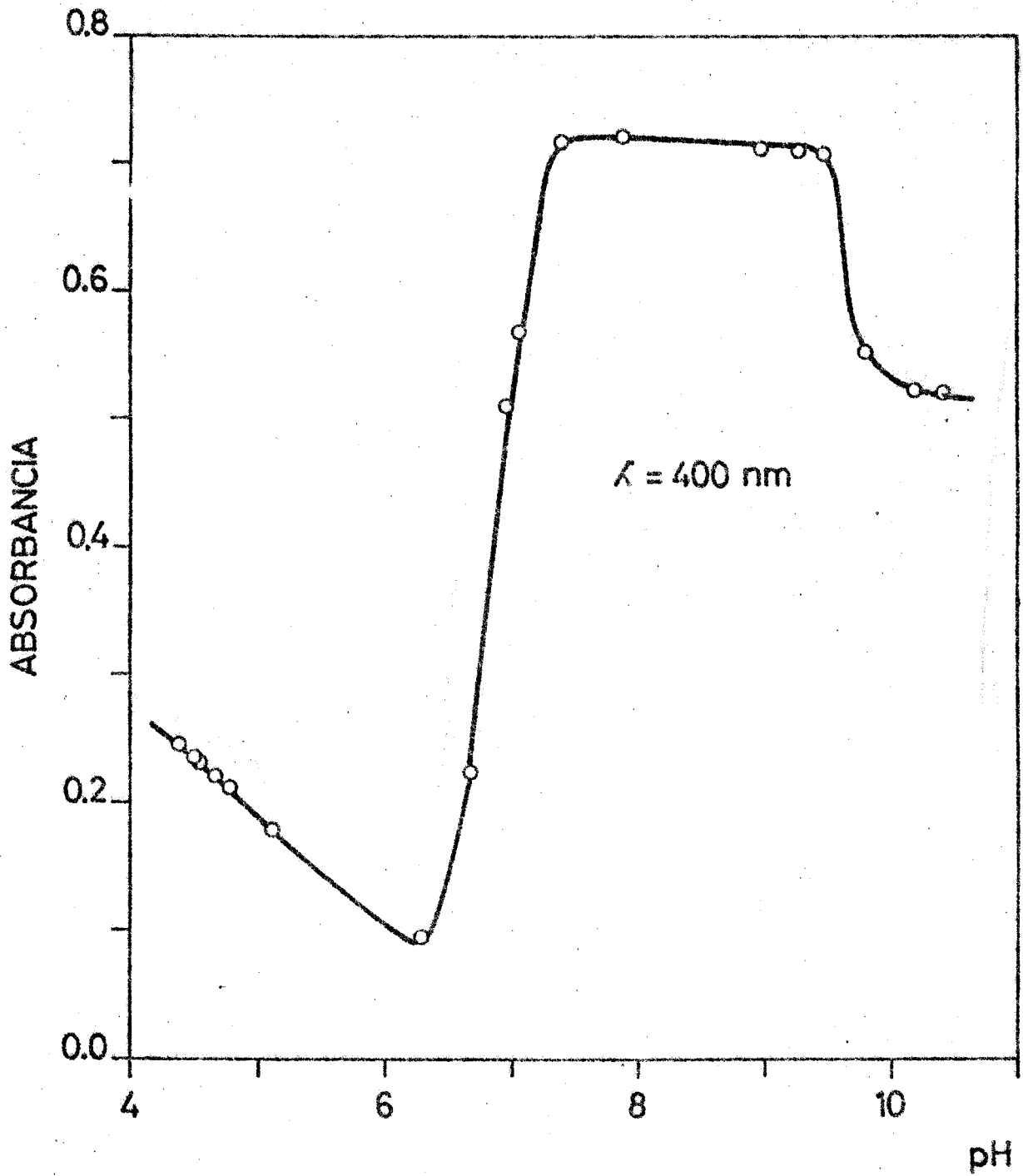


Figura XXIII.- Influencia del pH en la formación del complejo Co(II) - PAA

correspondiente a 390 , 400 y 410 nm.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIX . Se deduce que para la concentración de cobalto indicada son suficientes 4-5 ml de reactivo al 0,059 %. En la práctica se toman 5 ml de PAA al 0,1 %, dado que es previsible trabajar con cantidades mayores de catión.

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER .- Se investiga el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de absorbancias de 0,2 a 0,7 aproximadamente. Los valores obtenidos se representan en la Grafica XXIV , de la observación de estos datos se deduce que la ley de Beer se cumple entre 3,27 y 10,9 ppm de cobalto , a las tres longitudes de onda citadas.

Calculos de las absorptividades molares.- Se sigue el mismo procedimiento que el reseñado en el apartado II.1.6 , aplicando el método de los mínimos cuadrados a los valores representados en la Grafica XXIV . Efectuando los calculos correspondientes se obtienen los valores de 3536 a las tres longitudes de onda citadas.

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO EN DISOLUCION .- Se determina mediante el metodo de la Razon Molar. Se preparan varias muestras con una concentración de Co(II) constante y cantidades variables de PAA en DMF, de tal forma que su concentración final sea proporcional

TABLA XIX

DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reactivo al 0,059 %	ABSORBANCIA		
	390 nm	400 nm	410 nm
0,5	0,080	0,080	0,075
1,0	0,155	0,155	0,140
1,5	0,245	0,240	0,215
2,0	0,280	0,275	0,255
2,5	0,310	0,310	0,280
3,0	0,335	0,335	0,305
3,5	0,395	0,395	0,355
4,0	0,410	0,400	0,365
5,0	0,420	0,420	0,380



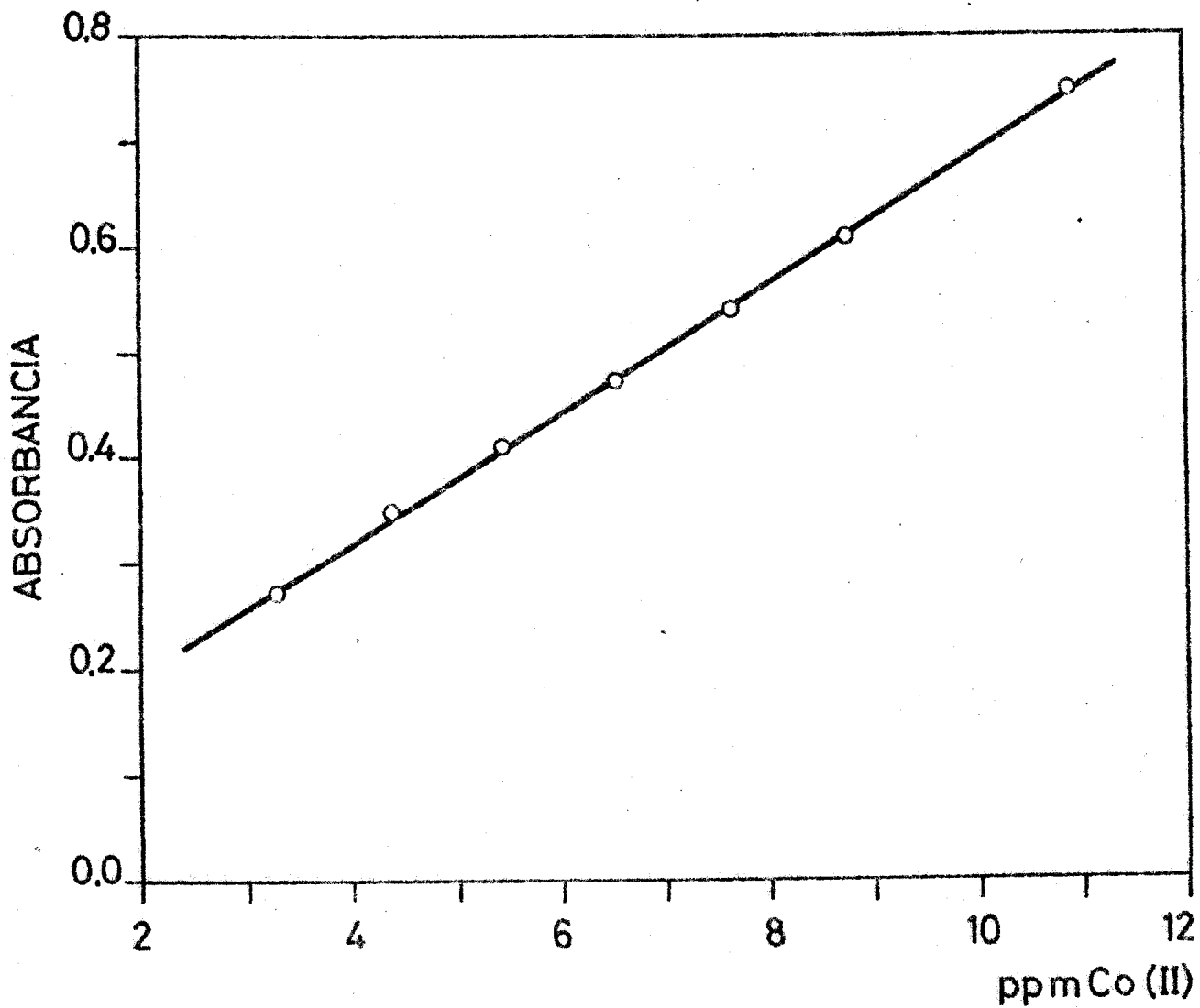


Figura XXIV.- Ley de Beer del complejo Co(II) - PAA.

a la anterior y la relación ligando / cobalto sea 1,2 ,3,4, etc. En la Figura XXV se representan los valores obtenidos, de los que se deduce una relación estequiométrica metal : ligando de 1 : 2.

#### II.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la Tabla XX se encuentra el resumen de las características de los complejos de Co(II) y las acinas del 3-hidroxi-picolinaldehído, salicilaldehído y picolinaldehído en disolución. Se comprueba el comportamiento de tres ligandos de características semejantes, frente a la reacción con Co(II). La reacción de la 3-OH-PAA es la más favorable por varias razones :

- a) por la longitud de máxima absorción, que posibilita el uso de agua destilada como blanco fotométrico.
- b) la mayor sensibilidad de la reacción.
- c) por el medio debilmente ácido en que se desarrolla la reacción ( tampon ácido acético-acetato sodico ), que impide la interferencia de

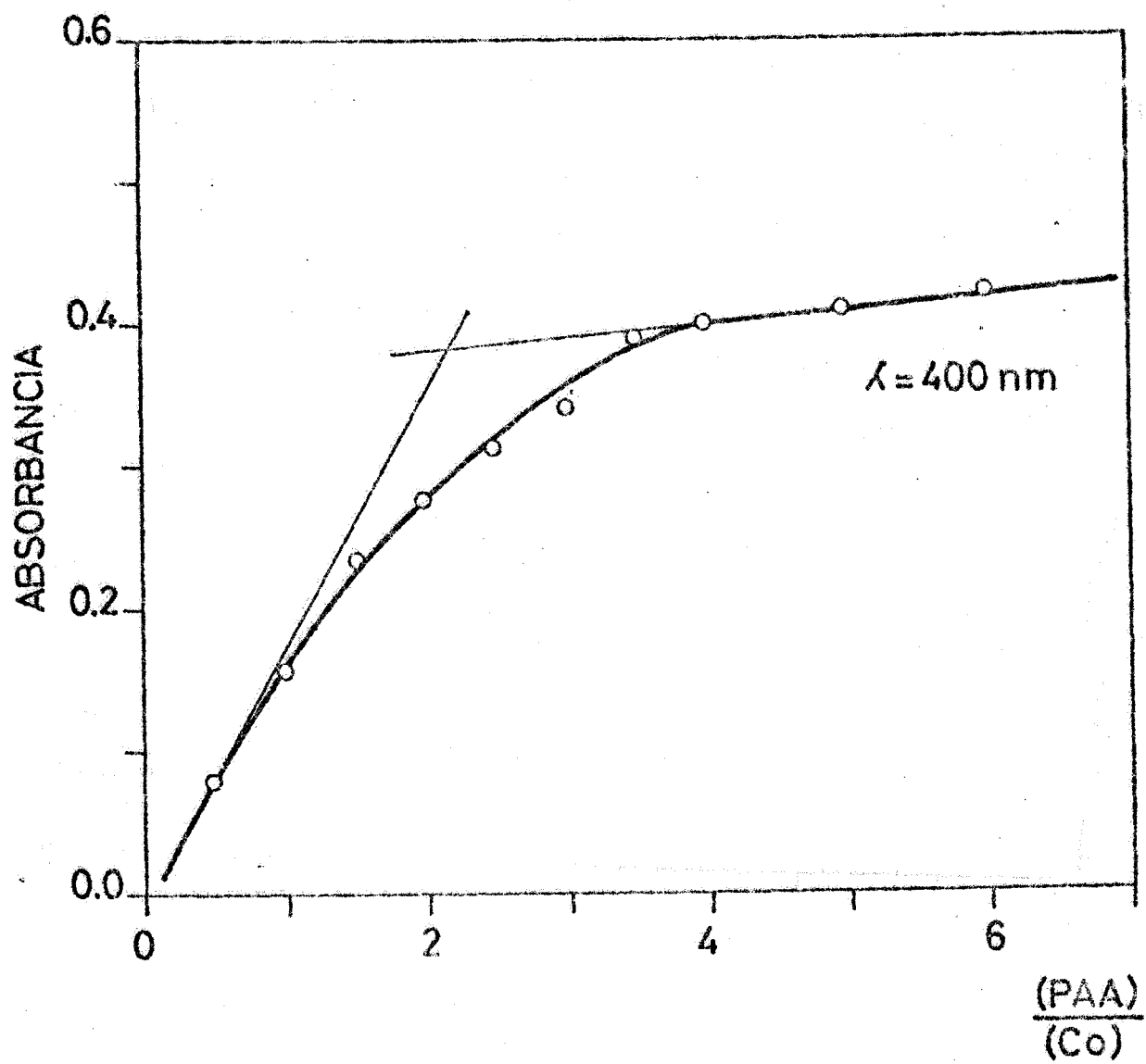


Figura XXV.- Estequiometria del complejo Co(II)-PAA en disolución.

TABLA XX

CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO EN DISOLUCION

Ligando	Color del complejo en disolución	$\lambda_m(mn)$	Zona optima de pH	Cumplimiento L.Beer	Absortividad molar ( $l.mol.cm^{-1}$ )	Estequiometria	$K_f$	Extracción en disolventes inertes
3-OH-PAA	Rojo-violeta	545	4,3-4,6	0,15-1,6	$3,04 \cdot 10^4$	1 : 3	$1,7 \cdot 10^{16}$	Negativa
		570			$2,6 \cdot 10^4$			
SAA	Naranja	530	7,8-8,1	3-11	$1,4 \cdot 10^3$	1 : 1	$1,75 \cdot 10^5$	positiva
PAA	Amarillo	400	7,4-9,5	3-12	$3,5 \cdot 10^3$	1 : 2	$\sim 10^9$	Negativa

iones.

De ahí que se proponga la determinación fotométrica de trazas de cobalto con la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído.

CAPITULO III

DETERMINACION FOTOMETRICA DE  
NI(II) CON LA ACINA DEL 3-HIDRO-  
XI-PICOLINALDEHIDO

### III.1. FORMACION DEL COMPLEJO

#### Ni(II) - 3-OH-PAA

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Ni(II) con 3-OH-PAA en DMF se obtiene una coloración rojiza muy intensa que se favorece con el tiempo y la temperatura. En la Figura XXVI se representa el espectro de absorción de una muestra con 1 ppm de Ni(II) a pH = 5,9, en presencia de un exceso de 3-OH-PAA, inmediatamente ( a 20° C ) y calentando 15 minutos en baño maría ( a 100° C ). Se observa un desplazamiento bato e hiper Cromico del espectro de absorción. A las veinte y cuatro horas este desplazamiento también tiene lugar, la temperatura únicamente lo acelera. Debido pues, a la inestabilidad de las disoluciones coloreadas y al aumento de la absorbancia, para obtener condiciones fotométricas es necesario el calentamiento previo de las muestras. En los apartados siguientes se estudian las distintas variables que influyen en la formación máxima del complejo coloreado, a fin de establecer un método muy sensible para la determinación de trazas de níquel.

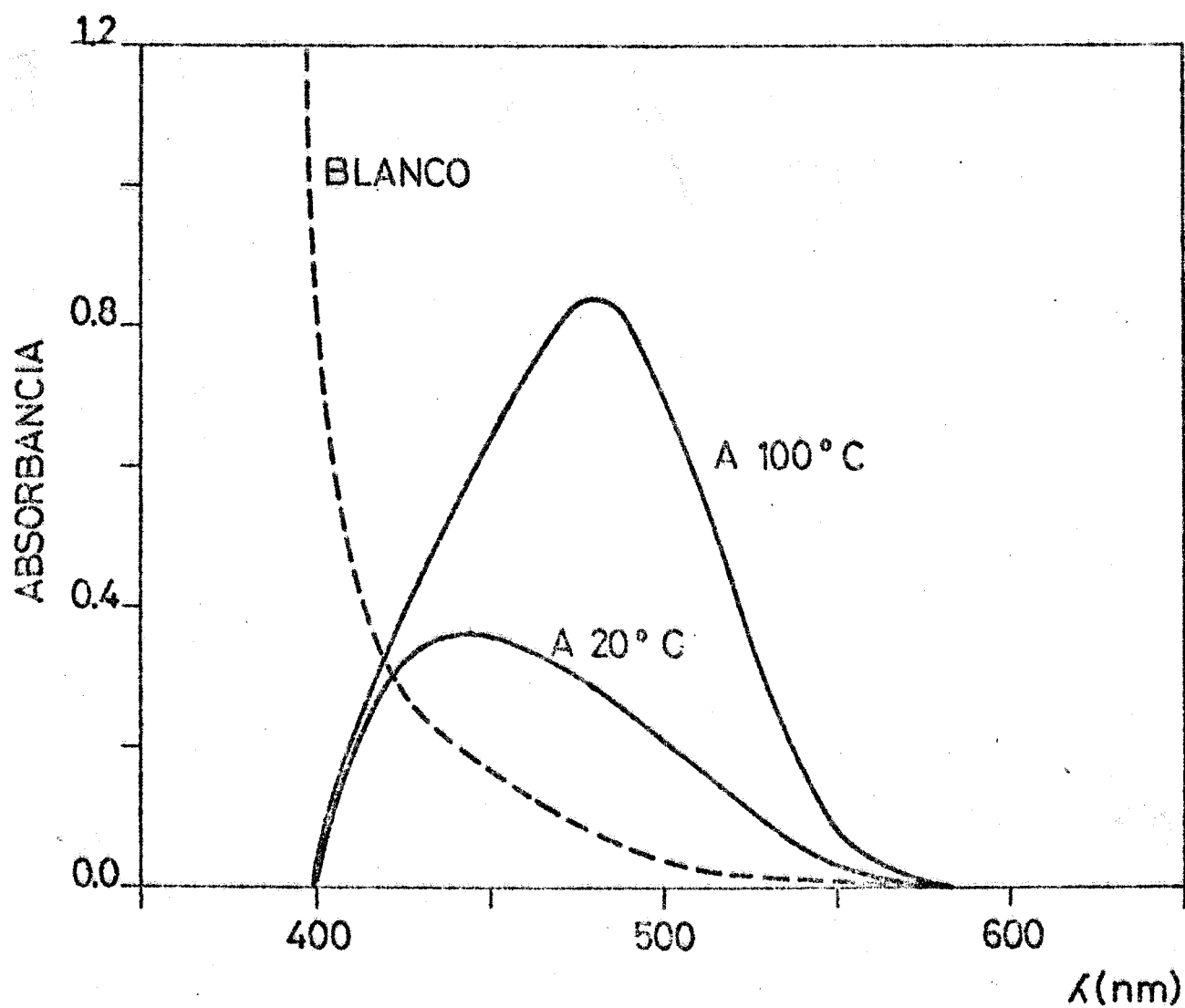


Figura XXVI.- Espectro de absorción del complejo

Ni(II)-3-OH-PAA a pH = 5,9.

I.- Inmediatamente (20° C)

II.- Calentando 15 minutos a 100° C.



### III.1.1. TEMPERATURA Y TIEMPO OPTIMO DE CALENTAMIENTO

La formación lenta del complejo exige un estudio riguroso de estas dos variables, con la doble finalidad de proponer un método fotométrico seguro y práctico. Para ello, se preparan numerosas muestras con la siguiente

Técnica .- En erlenmeyers de 100 ml, se ponen 1 ml de disolución de Ni(II) de 30,0 ppm, 8 ml de disolución reguladora ácido acético / acetato sodico de pH = 4,9 y 10 ml de reactivo al 0,05 % en DMF. Se someten las muestras a distintas temperaturas y tiempos de calentamiento en baño de agua. Se enfrían, se transfieren a matraces de 25 ml y se enrasan con etanol. La absorbancia de las muestras se miden a 470 y 480 nm, frente a blancos adecuados

Al mismo tiempo que se estudia esta influencia se determina la estabilidad de las disoluciones coloreadas. Para ello, se mide la absorbancia de las distintas muestras a distintos tiempos. Se han hecho experiencias a 50, 60, 70, 80 y 100° C. Los resultados se encuentran en las Tablas de la XXI a la XXV. De todos estos datos se sacan las siguientes conclusiones :

- 19) A medida que aumenta la temperatura aumenta la absorbancia a 480 y 470 nm.

TABLA XXI  
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 50° C

Tiempo de calentamiento (minutos)	Absorbancia a 480 nm					
	Intervalos en que se realizan las medidas					
	30'	60'	90'	120'	150'	180'
15	0,620	0,630	0,630	0,630	0,630	0,630
30	-	0,655	0,660	0,660	0,660	0,660
60	-	-	0,700	0,695	0,700	0,700

TABLA XXII  
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 60° C

Tiempo de calentamiento (minutos)	Absorbancia a 480 nm					
	Intervalos en que se realizan las medidas					
	30'	60'	90'	120'	150'	180'
15	0,650	0,660	0,660	0,660	0,660	0,660
30	-	0,710	0,720	0,730	0,730	0,730
60	-	-	0,770	0,775	0,780	0,780

TABLA XXIII  
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 70º C

Tiempo de calentamiento (minutos)	Absorbancia a 480 nm					
	Intervalos en que se realizan las medidas					
	30'	60'	90'	120'	150'	180'
15	0,705	0,710	0,710	0,710	0,710	0,710
30	-	0,780	0,780	0,780	0,775	0,780
60	-	-	0,880	0,880	0,880	0,880

TABLA XXIV  
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 80º C

Tiempo de calentamiento (minutos)	Absorbancia a 480 nm					
	Intervalos en que se realizan las medidas					
	30'	60'	90'	120'	150'	180'
15	0,805	0,805	0,805	0,805	0,810	0,810
30	-	0,880	0,880	0,880	0,880	0,880
60	-	-	0,940	0,940	0,940	0,940

TABLA XXV

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 100° C

Tiempo de calentamiento (minutos)	Absorbancia a 480 nm					
	Intervalos en que se realizan las medidas					
	30'	60'	90'	120'	150'	180'
10	0,940	0,940	0,940	0,950	0,945	0,940
20	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
30	-	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
60	-	-	0,950	0,950	0,950	0,950

- 2º) A una misma temperatura, se observa que también aumenta la absorbancia con el tiempo de calentamiento.
- 3º) Únicamente a 100º C ( baño maría ) el tiempo de calentamiento no influye sobre el valor de la absorbancia.
- 4º) En todos los casos, la absorbancia obtenida después de calentar permanece constante, sin aumentar como sería lógico pensar.

De todo ello, deducimos que temperaturas inferiores a 100º C no pueden recomendarse porque una ligera variación en el tiempo de calentamiento produciría variaciones de la absorbancia y el método no sería seguro, a pesar de que la absorbancia obtenida sea estable.

Se recomienda pues, trabajar a 100º C, calentando durante 15 minutos, así se consigue un método seguro, pues la temperatura constante es fácil de conseguir ( baño maría ). La absorbancia es la misma a distintos tiempos de calentamiento y además es estable. El calentamiento a esta temperatura ya elevada no supone error en la volatilización ya que el punto de ebullición de la DMF es elevado y además las muestras se enresan a 25 ml después de enfriadas. La validez del método está comprobada por los datos de la reproductividad, que como se verá más adelante son muy buenos.

### III.1.2. INFLUENCIA DEL pH

Con la técnica descrita anteriormente, se preparan varias muestras a distintos pH, que contienen 0,6 ppm de Ni(II), 5 ml de 3-OH-PAA en DMF al 0,05 %, 8 ml de ácido acético / acetato sodico y volúmenes variables de disoluciones de HCl y NaOH de diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos experimentalmente se exponen en la Table XXVI y se representan graficamente en la Figura XXVII, en la que se observa la variación de la absorbancia con el pH a 480 nm. La zona optima está comprendida entre pH = 5,9 y pH = 6,7, aproximadamente. Observandose asimismo una segunda zona en la que la absorbancia no varia practicamente con el pH, de menor absorptividad que la anterior y que esta comprendida entre pH = 7 y pH = 9,2.

Es de resaltar el parecido con la curva pH - absor-bancia para el complejo Co(II) - 3-OH-PAA, en que tiene una zona de maxima absorción a pH debilmente ácido y otra zona ancha de estabilidad de absorbancia con el pH en la zona alcalina. La diferencia fundamental es que la zona de pH de maxima absorción para el complejo Ni(II) - 3-OH-PAA es más ancha y además está desplazada hacia valores mas alto de pH.

### III.13. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Ni(II) - 3-OH-PAA EN DISO - LUCION

Para determinar la estequiometria del complejo rojizo formado entre el Ni(II) y la 3-OH-PAA, se sigue la técnica fotometrica clásica de las Variaciones Continuas. La preparación

TABLA XXVI

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH	ABSORBANCIA		
	470 nm	480 nm	500 nm
5,04	0,215	0,215	0,190
5,3	0,310	0,315	0,250
5,5	0,325	0,330	0,260
5,6	0,355	0,370	0,290
5,9	0,400	0,415	0,345
6,3	0,395	0,415	0,350
6,7	0,395	0,410	0,350
7,0	0,335	0,355	0,310
7,4	0,340	0,360	0,320
7,6	0,340	0,355	0,315
8,1	0,340	0,350	0,290
9,5	0,365	0,310	0,255

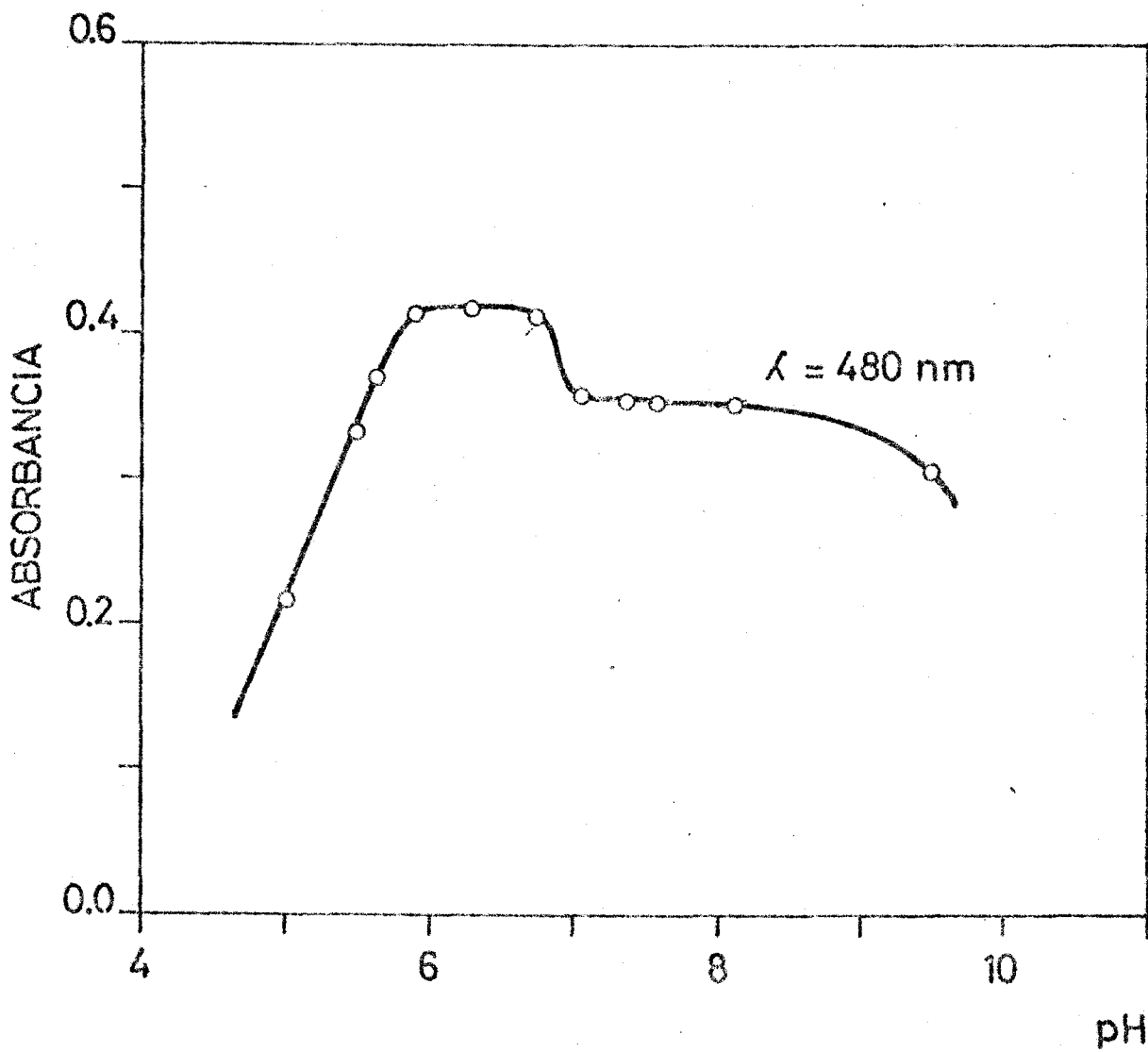


Figura XXVII.- Influencia del pH en la formación del complejo Ni(II) - 3-OH-PAA.



de las muestras es la descrita anteriormente. El pH de las mismas se mantiene dentro de la zona optima, con disolución reguladora ácido acético- acetato sodico. Las muestras contienen volúmenes variables de disolución  $2,4 \cdot 10^{-4}$  M de Ni(II) y 3-OH-PAA en DMF, de tal manera que la suma de ambos volúmenes sea constante e igual a 12 ml. El volumen de DMF en todas las muestras es el mismo ( 10 ml ).

En la Figura XXVIII se representan los resultados obtenidos. La relación estequiometrica encontrada es 1:3, ión metálico : ligando. Esta estequiometria es la misma encontrada para el complejo Co(II) - 3-OH-PAA, lo que reafirma el parecido entre ambos. Podemos tambien suponer que la lenta formación del complejo es debida a efectos estericos y que la temperatura favorece la formación del complejo.

### III.2. DETERMINACION FOTOMETRICA

#### DE TRAZAS DE NIQUEL

Por lo descrito anteriormente se elige la disolución reguladora ácido acético / acetato sodico de pH = 4,9 para el desarrollo del color, hay que tener presente que la DMF eleva el pH en una unidad aproximadamente, por lo que ya cae dentro de la zona optima. Las muestras se calientan a 100° C durante 15 minutos en un baño maria, tal como hemos deducido de las anteriores experiencias.

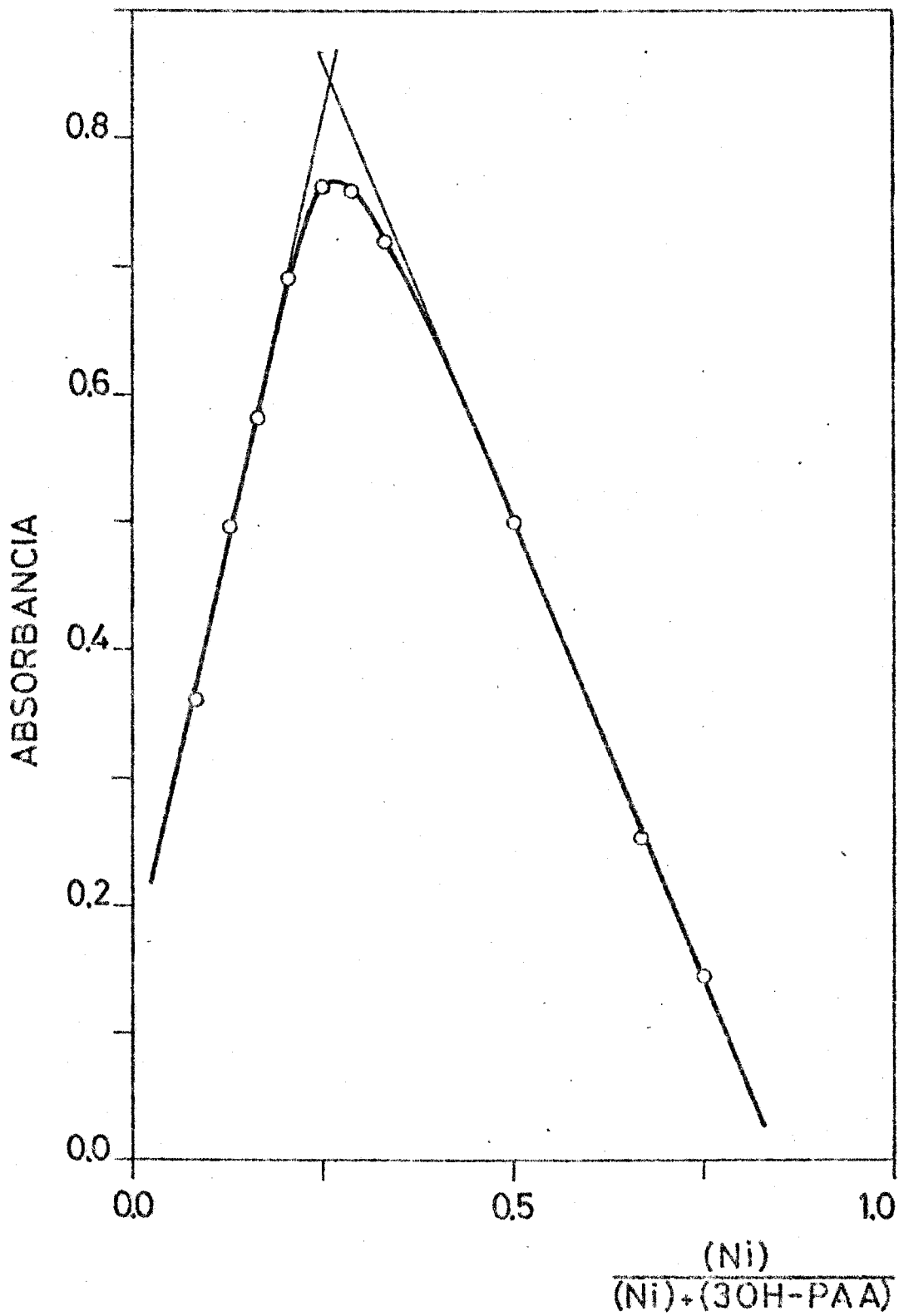


Figura XXVIII.- Estequiometria del complejo  
Ni(II)-3-OH-PAA en disolución.

Se determina ahora empíricamente la CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO, para ello se preparan una serie de muestras con una cantidad fija de Ni(II) y cantidades variables de reactivo. En todas las muestras se mantiene la misma proporción agua dimetilformamida. En la Tabla XXVII se encuentran los resultados obtenidos. De la observación de los mismos, se deduce que para 0,6 ppm de Ni(II) son suficientes 12 ml de reactivo al 0,0058 %, se ponen 5 ml al 0,05 %, en lo sucesivo, para poder ampliar la zona de concentraciones de Ni(II).

Una vez establecidas las condiciones óptimas de operación se propone la siguiente

Técnica .- En erlemmeyers de 100 ml, se ponen la disolución que contiene trazas de níquel ( desde 2,7 a 28 gammas ), 8 ml de disolución reguladora ácido acético / acetato sodico de pH = 4,9 y 5 ml de reactivo al 0,05 % en DMF. Se calienta en baño maría a 100° C, durante 15 minutos. Después de enfriar se transvasan a matraces de 25v ml y se enrasan con los líquidos de lavado de los erlemmeyers ( agua : etanol , 1 : 2 ). Al cabo de una hora de su preparación, se mide su absorbancia a 480 nm, frente a blancos adecuados.

TABLA XXVII

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reactivo al 0,0058 %	ABSORBANCIA 480 nm
0,5	0,010
1,0	0,030
2,0	0,095
2,5	0,120
3,0	0,170
4,0	0,220
5,0	0,265
10,0	0,375
12,0	0,420
<u>15,0</u>	0,420
10,0 ml al 0,05 %	0,430

La ley de Beer se estudia en el intervalo de concentraciones de 0,1 a 1,2 ppm de Ni(II). En la Figura XXIX se hallan los resultados obtenidos. Se deduce una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de Ni(II), que prueba el cumplimiento de dicha ley.

Para el cálculo de las absortividades molares se sigue el procedimiento habitual de aplicación del método de los mínimos cuadrados a los valores de la Gráfica anterior. El valor encontrado es de

$$\xi = 42.000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

El método es reproducible con un error de 0,3 %, valor que se encuentra dentro del admitido en fotometría. El intervalo de concentraciones en el cual el error es mínimo, calculado a partir del gráfico de Ringbon, es entre 0,4 y 1 ppm de Ni(II).

Para determinar las interferencias de los distintos iones en la determinación fotométrica de trazas de Ni(II) con la 3-OH-PAA, se preparan numerosas muestras con una concentración de níquel de 0,5 ppm, y concentraciones variables de iones extraños según su influencia. El "techo" elegido es de 100 ppm de los mismos. En la Tabla XXVIII se detallan todos los resultados obtenidos.

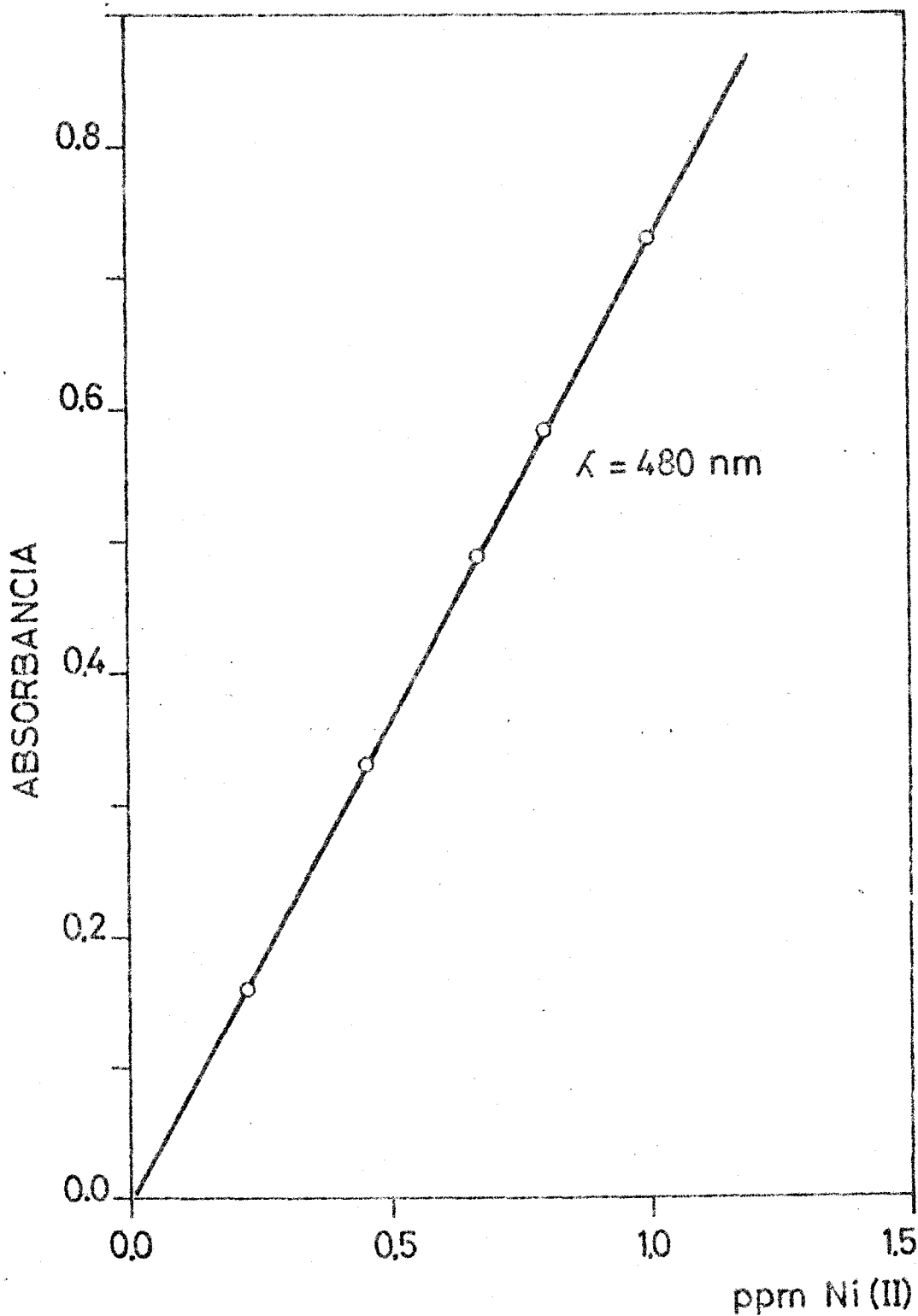


Figura XXIX.- Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Ni(II)-3-OH-PAA.

Los errores se calculan a partir del valor medio de las absorbancias de once muestras con la misma concentración de níquel, en ausencia de los iones extraños.

Los iones Pb(II), W(VI), As(III), Mo(VI), Mn(II), La(III), Ca(II), Mg(II), Rb(I), Li(I), Ba(II),  $UO_2(II)$ ,  $PO_4$ ,  $SCN^-$ ,  $F^-$ , citratos, tartratos, no interfieren cuando están presentes en concentraciones de 100 ppm.

En concentraciones comprendidas entre 5 y 50 ppm, interfieren los iones Hg(II), Sn(II),  $C_2O_4^{=}$ ,  $S_2O_3^{=}$ .

A partir de 0,5 ppm ( a la misma concentración de níquel ) interfieren : Ag(I), Co(II), Cu(II), Pd(II), Zn(II), Cd(II), Au(III), Pt(IV), Cr(VI), Fe(II), Fe(III), y AEDT.

TABLA XXVIII

## INTERFERENCIAS

Ni(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 480 nm	Ni(II) ENCONTRADO	%ERROR
0,5	5 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,420	0,55	+10,5
"	0,5"	"	0,410	0,54	+ 7,8
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,380	0,5	0
"	100 W(VI)	W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,380	0,5	0
"	5 Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,380	0,5	0
"	10 "	"	0,425	0,56	+11,8
"	50 "	"	1,600	2,1	100
"	0,5 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,400	0,52	+5,2
"	100 As(III)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,380	0,5	0
"	5 Sn(II)	SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,380	0,5	0
"	50 "	"	0,410	0,54	+7,8
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na	0,380	0,5	0
"	0,5 Pt(IV)	(PtCl <sub>6</sub> ) H <sub>2</sub>	0,435	0,57	+14,4
"	0,5 Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	0,395	0,52	3,9
"	5 "	"	0,435	0,57	+14,4
"	0,5 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,405	0,53	+ 6,5



INTERFERENCIAS (CONTINUACION)

Ni(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 480 nm	Ni(II) ENCONTRADO	% ERROR
0,5	0,5 Fe(II)	FeSO <sub>4</sub>	0,630	0,82	+65,7
"	0,5 Fe(III)	FeCl <sub>3</sub>	0,620	0,81	+63,1
"	5 Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	2,00	2,63	100
"	0,5 "	"	0,660	0,87	+73,6
"	2,5 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,450	0,59	+18,42
"	0,5 "	"	0,410	0,54	+7,8
"	100 Mn(II)	MnCl <sub>2</sub>	0,380	0,5	0
"	10 "	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,395	0,52	3,9
"	50 "	"	0,435	0,57	+14,4
"	100 "	"	0,470	0,62	+23,6
"	5 Co(II)	CoSO <sub>4</sub>	2,000	2,63	100
"	0,5 "	"	0,550	0,72	+44,7
"	5 Cr(VI)	CrO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	0,570	0,75	+50
"	0,5 "	"	0,460	0,60	+21,1
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,380	0,5	0
"	100 La(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,380	0,5	0
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,380	0,5	0

INTERFERENCIAS ( CONTINUACION )

Ni(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 480 nm	Ni(II) ENCONTRADO	% ERROR
0,5	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,380	0,5	0
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,380	0,5	0
"	100 Rb(I)	RbCl	0,380	0,5	0
"	100 Li(I)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,380	0,5	0
"	100 PO <sub>4</sub>	sodica	0,380	0,5	0
"	100 SCN <sup>-</sup>	"	0,380	0,5	0
"	100 citratos	"	0,380	0,5	0
"	100 tartratos	"	0,380	0,5	0
"	5 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	"	0,390	0,5	0
"	5 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	"	0,380	0,5	0
"	100 F <sup>-</sup>	"	0,380	0,5	0
"	5 AEDT	"	0,00	0	100
"	0,5 "	"	0,310	0,4	-18,42

### III.3. DETERMINACION SIMULTANEA DE MEZCLAS DE COBALTO Y NIQUEL

En la Figura XXX se representan los espectros de absorción de tres muestras, preparadas según la técnica descrita anteriormente. Una de ellas, con 1 ppm de Ni(II), que presenta un máximo de absorción a 480 nm. Otra con 1 ppm de Co(II), que presenta un máximo a 540 nm. Y la tercera que contiene 1 ppm de Ni(II) y 1 ppm de Co(II). De los espectros de absorción se observa la aditividad de las absorbancias, por lo que es posible desarrollar un método fotométrico de determinación simultánea de dos complejos coloreados, que presentan su máximo de absorción en zona distintas aunque se interfieran mutuamente.

Las medidas se realizan a las dos longitudes de onda de máxima absorción de los complejos  $\lambda_1 = 480 \text{ nm}$  y  $\lambda_2 = 540 \text{ nm}$ .

#### III.3.1. DETERMINACION DE LAS ABSORTIVIDADES MOLARES

Se calculan por el método estadístico mencionado varias veces a lo largo de esta Tesis, las absortividades molares de los complejos de cobalto y níquel a las dos longitudes de onda elegidas. Para ello, se preparan dos series de muestras

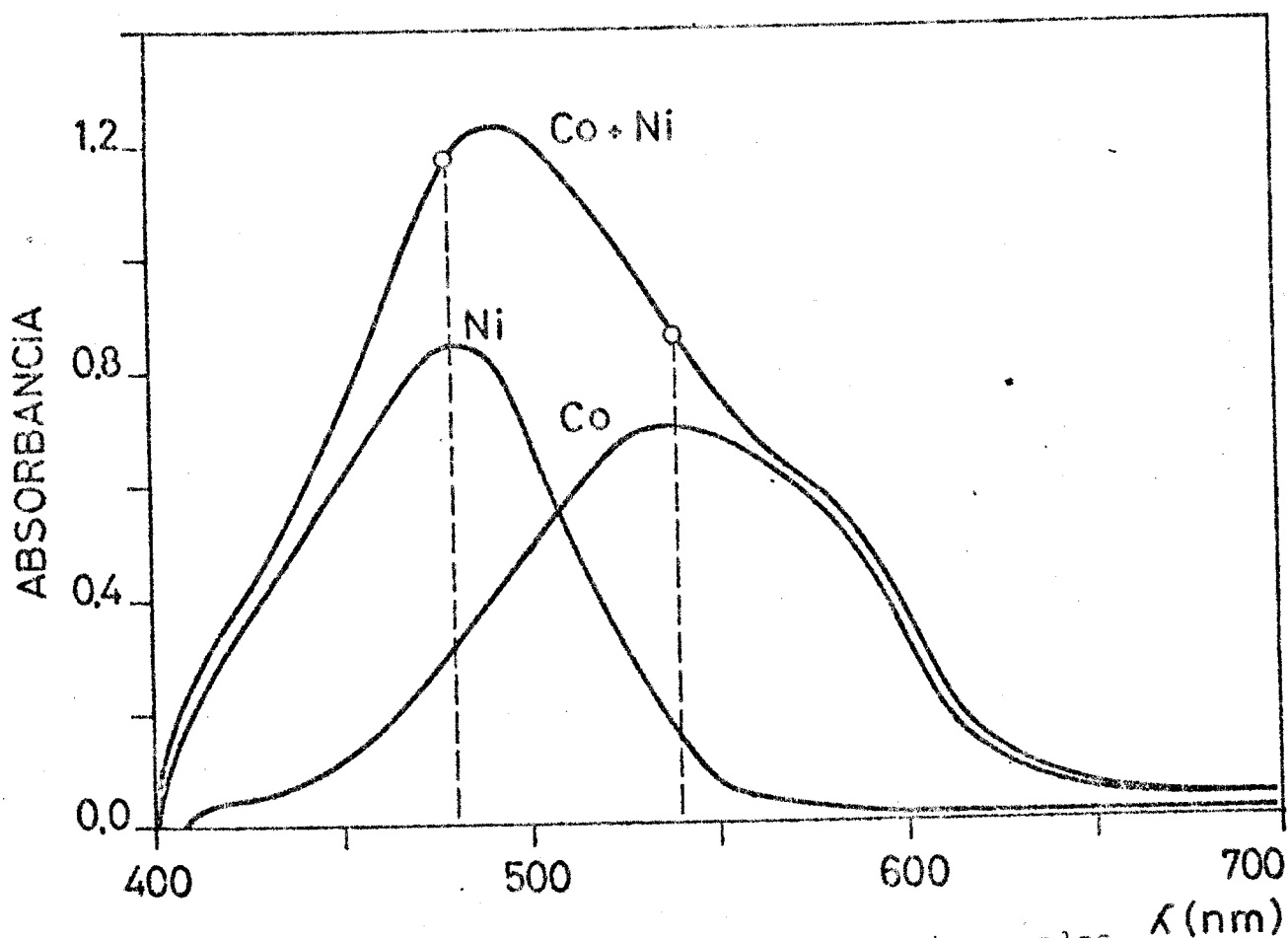
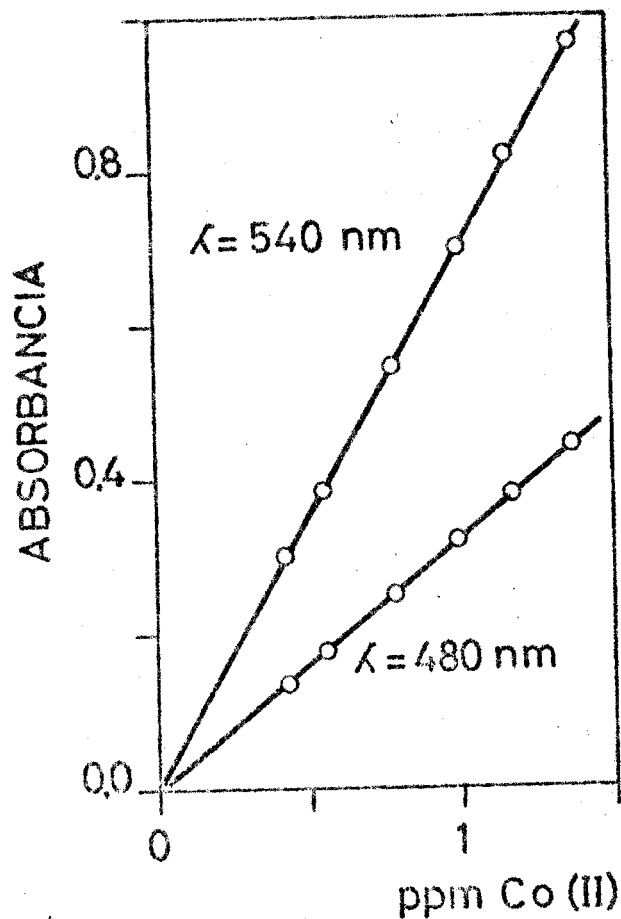
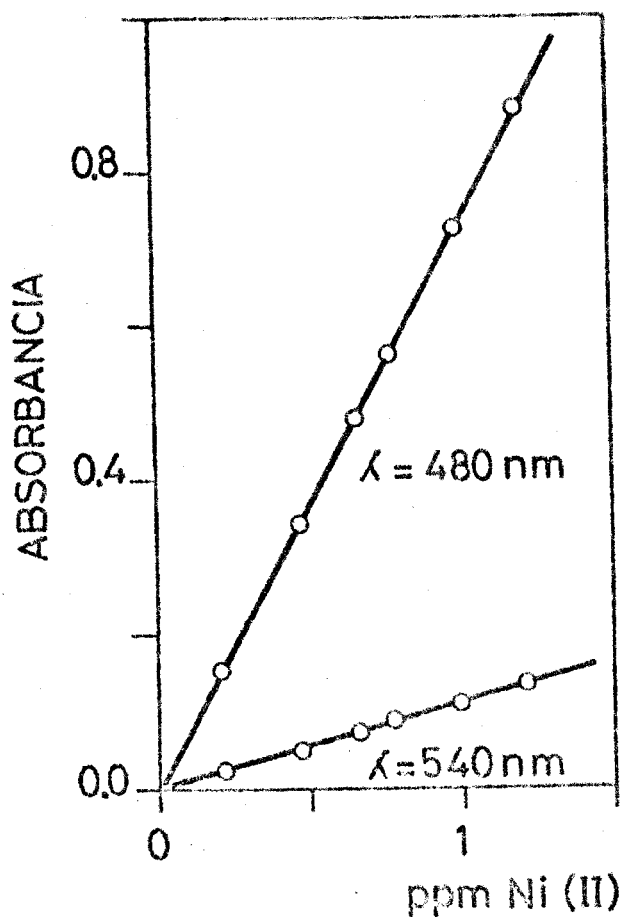


Figura XXX.-- Determinación simultánea de mezclas de cobalto y níquel con la 3-OH-PAA.

independientemente con cantidades crecientes de los dos iones y mediante las técnicas mencionadas se consiguen los valores reseñados en la Tabla XXIX .

Los valores encontrados son :

	$\xi_{480}$	$\xi_{540}$
Ni(II) - 3-OH-PAA	$4,2 \cdot 10^4$	$6,68 \cdot 10^3$
Co(II) - 3-OH-PAA	$1,9 \cdot 10^4$	$4,12 \cdot 10^4$

### III.32. METODO DE CALCULO

Una vez preparadas las muestras con la técnica descrita se mide la absorbancia a las dos longitudes de onda reseñadas y como quiera que las cubetas son de 1 cm de paso de luz, se establece un sistema con dos ecuaciones y dos incógnitas

$$a \quad 480 \text{ nm} \quad A_{480} = 4,2 \cdot 10^4 C_{Ni} + 1,9 \cdot 10^4 C_{Co}$$

$$a \quad 540 \text{ nm} \quad A_{540} = 6,68 \cdot 10^3 C_{Ni} + 4,12 \cdot 10^4 C_{Co}$$

Del que se deduce las concentraciones en iones-gramos / l de cobalto y níquel, estas se transforman posteriormente a ppm.

TABLA XXIX

CALCULO DE LAS ABSORTIVIDADES MOLARES DE LOS COMPLEJOS Co - 3-OH-PAA Y Ni - 3-OH-PAA

Ni(II) - 3-OH-PAA		
ppm Ni(II)	ABSORBANCIA	
	480 nm	540 nm
0,22	0,165	0,022
0,45	0,380	0,050
0,67	0,490	0,076
0,8	0,570	0,086
1,0	0,730	0,112

Co(II) - 3-OH-PAA		
ppm Co(II)	ABSORBANCIA	
	480 nm	540 nm
0,45	0,150	0,310
0,56	0,180	0,385
0,8	0,255	0,540
1,0	0,325	0,710
1,18	0,385	0,820

### III.3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Para comprobar la validez del método se han preparado 18 muestras con relaciones variables de níquel y cobalto, que van desde 0,1 a 10, Ni / Co, en peso. De cada relación se han preparado dos muestras con distintas concentraciones de de ambos iones. En la Tabla XXX se detalla la composición de las mezclas sintéticas en la distinta relación Ni / Co, en las mismas. Los resultados obtenidos se comparan con las cantidades de níquel y cobalto puestas, observándose desviaciones muy pequeñas, por lo que el método es perfectamente recomendable para la determinación simultánea de níquel y cobalto en mezclas.

TABLA XXX

DETERMINACION SIMULTANEA DE NIQUEL Y COBALTO CON LA 3-OH-PAA

MUESTRA	MEZCLA SINTETICA		RELACION Ni/Co	ABSORBANCIA		Ni(II) ha- llado, ppm	Desvia- ción	Co(II) ha- llado, ppm	Desvia- ción.
	ppm Ni(II)	ppm Co(II)		480 nm	540 nm				
1	0,11	1,12	0,1	0,435	0,765	0,11	0,00	1,06	0,06
2	0,14	1,40		0,550	0,980	0,14	0,00	1,38	0,02
3	0,11	0,45	0,25	0,237	0,335	0,11	0,00	0,45	0,00
4	0,33	1,35		0,665	0,980	0,32	0,01	1,35	0,00
5	0,22	0,45	0,5	0,305	0,335	0,22	0,00	0,44	0,01
6	0,56	1,12		0,750	0,840	0,55	0,01	1,11	0,01
7	0,34	0,44	0,75	0,395	0,350	0,34	0,00	0,44	0,00
8	0,67	0,89		0,770	0,710	0,66	0,01	0,90	0,01
9	0,34	0,34	1	0,355	0,275	0,34	0,00	0,34	0,00



DETERMINACION SIMULTANEA DE NIQUEL Y COBALTO CON LA 3-OH-PAA ( CONTINUACION)

MUESTRA	MEZCLA SINTETICA		RELACION Ni/Co	ABSORBANCIA		Ni(II) ha- llado,ppm	Desvia- ción	Co(II) ha- llado,ppm	Desvia- ción
	ppm Ni(II)	ppm Co(II)		480 nm	540nm				
10	0,67	0,67	1	0,690	0,540	0,66	0,01	0,67	0,00
11	0,56	0,22	2,5	0,470	0,215	0,56	0,00	0,22	0,00
12	0,73	0,28		0,620	0,280	0,73	0,00	0,28	0,00
13	0,56	0,11	5	0,435	0,185	0,56	0,00	0,11	0,00
14	1,12	0,22		0,880	0,290	1,12	0,00	0,23	0,01
15	0,73	0,11	7,5	0,570	0,160	0,74	0,01	0,11	0,00
16	1,12	0,14		0,880	0,250	1,15	0,03	0,16	0,02
17	1,12	0,11	10	0,820	0,205	1,10	0,02	0,11	0,00
18	1,40	0,14		1,020	0,255	1,36	0,04	0,14	0,00

CAPITULO IV

DETERMINACION FOTOMETRICA DE  
COBRE CON LA ACINA DEL 3-HIDRO-  
XI-PICOLINALDEHIDO

Al mezclar disoluciones diluidas de Cu(II) con la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído en DMF a pH = 7,3 se desarrolla un color naranja rojizo. En la Figure XXXI aparece el espectro de absorción de una muestra con 2 ppm de cobre ( curva 1 medido inmediatamente, curva 2 al cabo de cinco horas ).

La formación inicial lenta es debido probablemente a la reducción del Cu(II) a Cu(I) por la propia 3-OH-PAA que, como todos los compuestos de este tipo, tiene carácter reductor.

La formación del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA se estudia minuciosamente con el fin de proponer una técnica fotométrica de determinación de trazas de cobre. Para ello, se determinan una serie de variables que influyen en la reacción, y se proponen dos métodos, uno en medio homogéneo y otro con extracción en nitrobenzono.

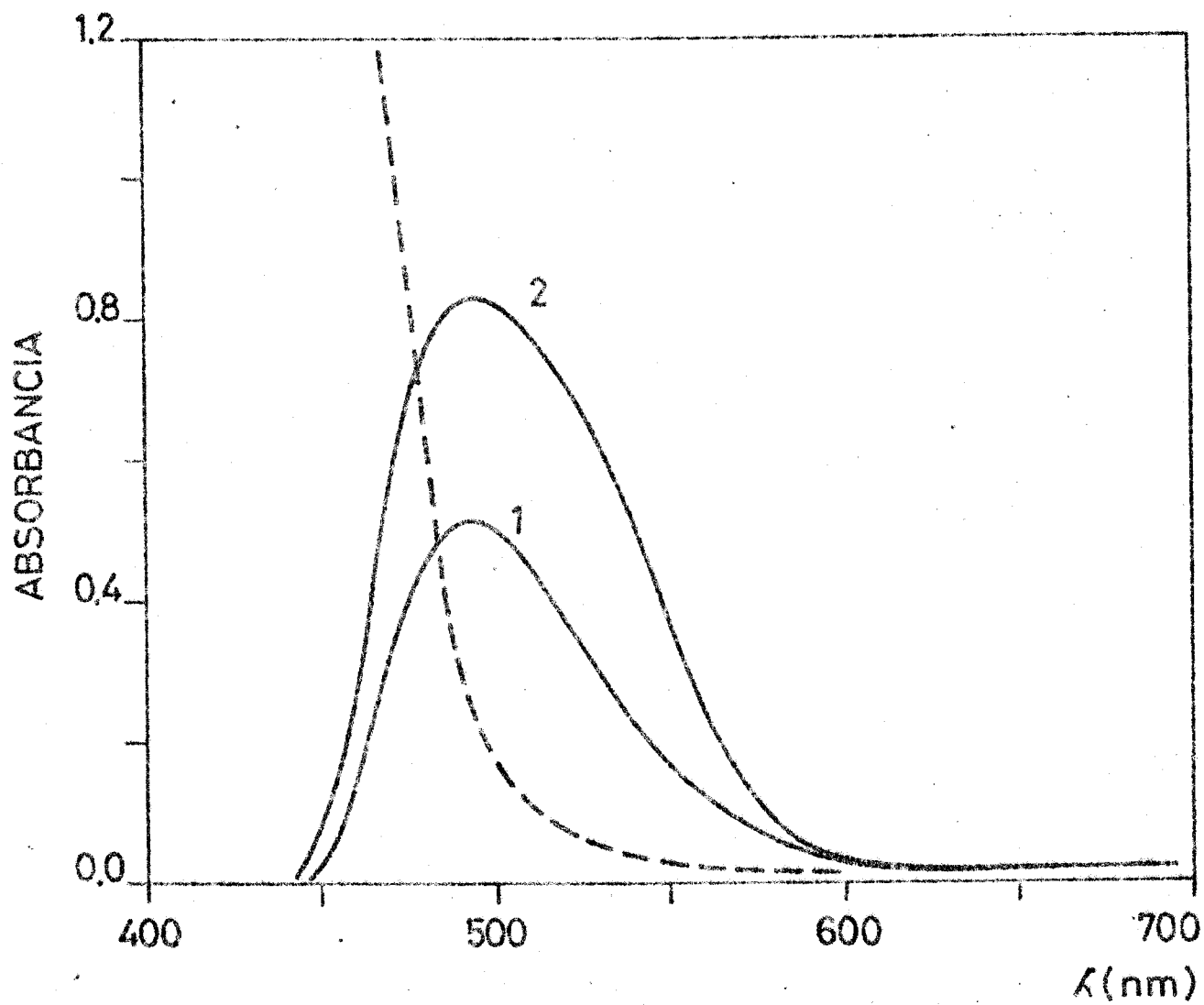


Figura XXXI.- Espectro de absorción del complejo  
Cu(I)-3-OH-PAA a pH = 7,3, en medio acuoso  
I.- Medido inmediatamente.  
II.- Al cabo de cinco horas.

#### IV.1. ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y LA 3-OH-PAA

##### IV.1.1. ESTADO DE OXIDACION DEL COBRE

A fin de acelerar la reacción, se han estudiado la acción de diversos reductores. La hidroquinona y el sulfito sódico favorecen la reducción del Cu(II) a Cu(I) de manera inmediata, estabilizándose el estado de oxidación (I) por formación del complejo naranja-rojizo con la 3-OH-PAA. En efecto, los espectros de absorción de las muestras con Cu(II), acina y reductor alcanzan la estabilidad inmediatamente. Además, coinciden con el obtenido sin reductor al cabo de una hora de preparadas las muestras; siendo entonces el exceso de acina el responsable de la reducción del cobre.

La presencia de agua oxigenada impide el desarrollo del color, ya que mantiene al cobre en su estado de oxidación (II).

El comportamiento del sistema Cu(II) - ácido ascórbico- 3-OH-PAA merece una atención especial. El ácido ascórbico se ha usado habitualmente como reductor en un gran número de fotometrías de Cu(I) y Fe(II) y fué el primero que se ensayó.

Se observó rápidamente que su comportamiento era anómalo.

La presencia de ácido ascórbico origina dos efectos perfectamente comprobados : a) un aumento anómalo de la absorbancia y b) la inestabilidad creciente de las disoluciones coloreadas. En la Figura XXXII se encuentran los espectros de absorción obtenidos a distintos tiempos de una muestra con 0,5 ppm de cobre, 1 grs de ácido ascórbico, 10 ml de reactivo al 0,02 % en DNF a  $\text{pH} = 7,3$ . El máximo de absorción coincide con el obtenido con otros reductores, pero la absorbancia crece con el tiempo, no lográndose la estabilidad de las muestras. Se han estudiado numerosas variables que podrían aclarar este comportamiento, tales como el pH, calentamiento de las muestras, la cantidad de ácido ascórbico presente, etc. En la Figura XXXII-I se encuentran los espectros de absorción de muestras preparadas como la anterior pero que han sido sometidas a un calentamiento a  $50^{\circ}\text{C}$ , durante una hora, con distintas cantidades de ácido ascórbico. Se observa que la absorbancia a 500 nm depende de la cantidad de ácido ascórbico presente y es siempre más alta que utilizando otros reductores. Además cuando la cantidad de ácido ascórbico es superior a 0,01 gramo las muestras presentan ya una inestabilidad creciente, a pesar de su calentamiento.

Por la elevada absorbancia puede demostrarse que no se trata de un comportamiento fotométrico normal. Por consideraciones teóricas se demuestra que la absorptividad molar no pue-

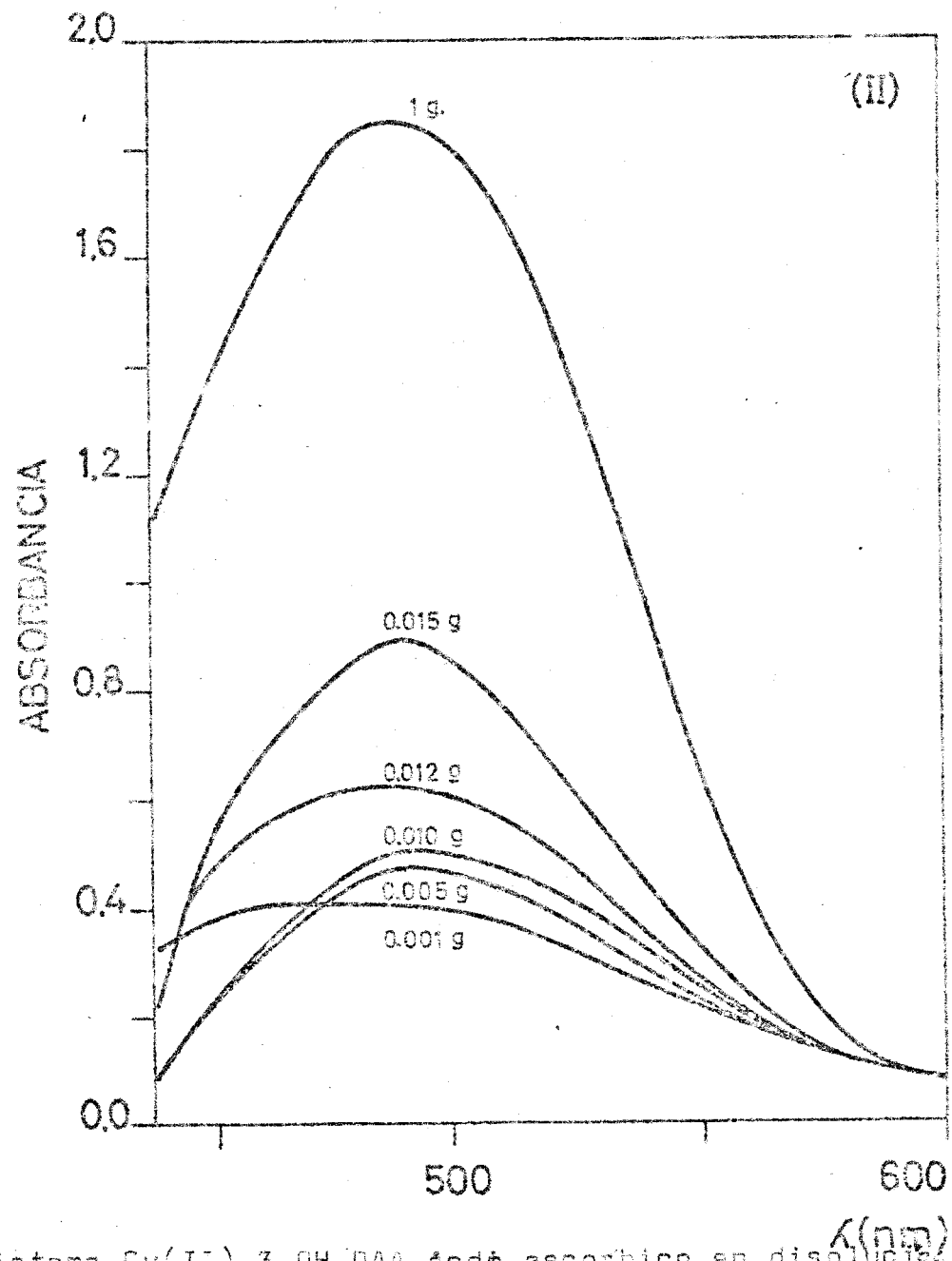
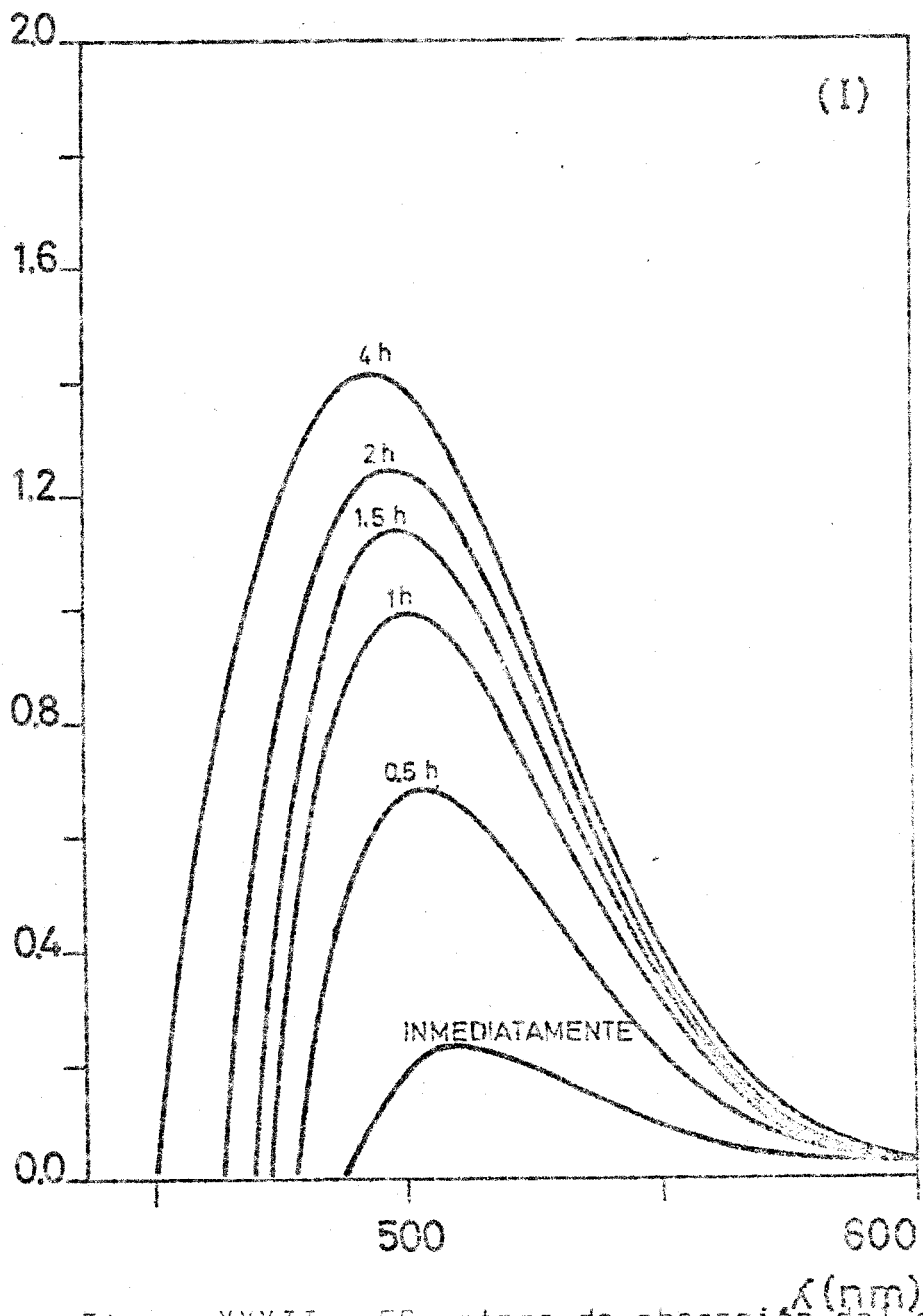


Figura XXXII.- ESpectros de absorción del sistema Cu(II)-3-OH-PAA-ácido ascórbico en disolución.

de exceder de  $10^5$ . Con 0,015 g de ascórbico, la absorptividad molar encontrada es  $1,1 \cdot 10^5$  y con un gramo de ascórbico es  $2,3 \cdot 10^5$

Se ha observado experimentalmente que el ácido ascórbico no reacciona con la 3-OH-PAA, como podría en principio suponerse. Es necesario la presencia conjunta de los tres componentes ( cobre, acina, ácido ascórbico ) para que se observe lo expuesto.

Se ha realizado experiencias paralelas con las acinas de salicilaldehído, (SAA) y picolinaldehído, (PAA). Ninguna de ellas presenta este comportamiento.

Una posible explicación de este comportamiento es que se trata de una suspensión coloidal más que de una disolución coloreada. Así se explicaría el valor tan elevado de la absorptividad molar y la inestabilidad de las disoluciones. No obstante las disoluciones fuertemente coloreadas no precipitan al cabo de varios días de preparadas.

Es interesante hacer constar, que si se utiliza ácido ascórbico para reducir el Cu(II) a Cu(I) y extraerlo de la disolución acuosa con la 3-OH-PAA disuelta en nitrobenzeno, el comportamiento del sistema es perfectamente normal, tal como veremos más adelante.



#### IV.1.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

De todas las experiencias realizadas se deduce que la temperatura no tiene mucha influencia, ya que se consiguen los mismos resultados, tanto si se mantienen las muestras a 20° como a 50° C. Por ello no se calientan las muestras en el método fotométrico establecido en medio homogéneo.

#### IV.1.3. EXTRACCIÓN DE LAS DISOLUCIONES COLOREADAS

Se han utilizado distintos disolventes inmiscibles con el agua para observar si la extracción del complejo puede mejorar el método fotométrico establecido. Para ello se preparan muestras en medio acuoso y se procede a la extracción de las mismas con un volumen idéntico de disolvente. Se han agrupado los mismos según su comportamiento :

- Con alcohol bencílico, nitrobenceno, alcohol amílico, cloroformo, la extracción no es completa, quedando coloreadas ambas fases.

- En tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, tolueno, fosfato de tributilo, isobutilmetilcetona, la extracción es nula.

Si se disuelve la acina en nitrobenceno y se procede a la extracción del Cu(I) de la disolución acuosa, se observa que el proceso es completo, obteniéndose una disolución coloreada estable.

#### IV.1.4. INFLUENCIA DE pH

Como se ha indicado en 1.3.3 , la 3-OH-PAA presenta dos formas en disolución según el pH del medio. Indudablemente estas no deben comportarse de la misma manera frente al Cu(I), y tampoco es igual la capacidad reductora de la acina, que varía con el pH. Es conveniente delimitar empíricamente la zona óptima de pH para la formación del complejo entre el cobre y la 3-OH-PAA, utilizando el reactivo como reductor previo.

Técnica .- En matraces de 50 ml se por una cantidad de cobre fija, tal que al diluir la concentración sea siempre de 1,05 ppm y se añaden 20 ml de disolución de 3-OH-PAA en DMF, 8 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y la disolución para mantener el pH en el valor deseado, diluyendo a continuación con agua destilada. Se mide la absorbancia a 500 nm, frente a blancos preparados de forma análoga a la media hora de preparadas las muestras.

En la Table XXXI se exponen los resultados obtenidos, los cuales se representan en la Figura XXXIII . Se observa que la zona óptima de pH para el máximo desarrollo

TABLA XXXI

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJOCu(I) - 3-OH-PAA EN MEDIO HOMOGENEEO

pH	ABSORBANCIA			
	490 nm	500 nm	510 nm	520 nm
4,34	0,090	0,085	0,070	0,050
4,6	0,095	0,090	0,080	0,060
5,0	0,105	0,100	0,092	0,075
5,4	0,130	0,125	0,117	0,103
6,0	0,186	0,180	0,175	0,158
7,0	0,291	0,290	0,280	0,260
7,3	0,315	0,315	0,310	0,295
7,5	0,315	0,315	0,310	0,295
7,8	0,315	0,315	0,310	0,290
7,9	0,315	0,315	0,310	0,295
8,3	0,230	0,248	0,248	0,235
8,4	0,210	0,225	0,225	0,210
8,6	0,200	0,200	0,200	0,200

del color está comprendida entre  $\text{pH} = 7,2$  y 8 aproximadamente.

El estudio que sigue se realiza en medio tampon  $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{NaOH}$  de  $\text{pH} = 7,6$ , a fin de trabajar en la zona optima en la que la absorbancia es maxima y no presenta variación para pequeñas modificaciones de  $\text{pH}$ . El  $\text{pH}$  debilmente basico favorece tambien la reducción del cobre por el reactivo.

Cuando se extrae el  $\text{Cu(I)}$  con la 3-OH-PAA disuelta en nitrobenceno, la zona optima de  $\text{pH}$  es distinta a la encontrada en medio homogéneo.

Técnica .- En ampollas de decantación de 50 ml, se ponen cantidades variables de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$  de diferentes concentraciones, 0,1 gramo de ácido ascórbico, 42  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cu(II)}$ , 0,3 grs de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se añaden 10 ml de una disolución de 3-OH-PAA al 0,02 % en nitrobenceno. Se agita durante dos minutos, se decanta la fase orgánica coloreada sobre sulfato sódico anhidro, y se mide la absorbancia a 490-500 nm frente a la disolución blanco preparada de igual forma pero sin catión.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XXXII y su representación grafica en la Figura XXXIII . La zona optima de pH en la que se obtiene maxima absorbancia está comprendida entre 2,9 y 4,4. Se elige la disolución reguladora de pH = 3,3 ftalato / HCl.

#### IV.1.5. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO EN DISOLUCION

Mediante el estudio de la variación de la absorbancia con la fracción molar, se determina la fórmula del complejo en disolución ( método de las Variaciones Continuas ). Se aplica en dos casos : sin reductor y presencia de ácido ascórbico.

IV.1.5.1. Sin reductor .- Se utilizan dos disoluciones equimoleculares de Cu(II) y de 3-OH-PAA  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M. Las muestras se preparan en matraces de 25 ml, añadiendo volúmenes variables de cada disolución, pero siendo su suma igual a 12 ml, 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y 6 ml de tampon  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / NaOH de pH = 7,6 . La proporción agua / DMF se mantiene constante en todas las muestras. Se enrasan los matraces con agua destilada, y se mide su absorbancia a 500 nm, frente a blancos preparados de igual forma pero sin oxidación, a la media hora de preparadas las muestras.

Los valores que se obtienen figuran en la Gráfica XXXIV . Se deduce que la maxima absorbancia se da cuan-

TABLA XXXII

## INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

Cu(I) - 3-OH-PAA EN NITROBENCENO

pH	ABSORBANCIA			
	470 nm	480 nm	490 nm	500 nm
2,20	0	0	0	0
2,70	0,235	0,235	0,235	0,225
2,90	0,365	0,365	0,365	0,345
3,00	0,370	0,370	0,370	0,355
3,11	0,365	0,365	0,365	0,350
3,30	0,365	0,365	0,365	0,350
3,46	0,365	0,365	0,360	0,350
3,51	0,365	0,365	0,360	0,350
3,60	0,365	0,365	0,365	0,355
3,70	0,365	0,370	0,365	0,355
3,87	0,365	0,365	0,365	0,355
4,25	0,370	0,370	0,370	0,360
4,57	0,340	0,340	0,340	0,325
4,89	0,145	0,145	0,145	0,140
5,35	0,060	0,060	0,057	0,054
6,00	0	0	0	0

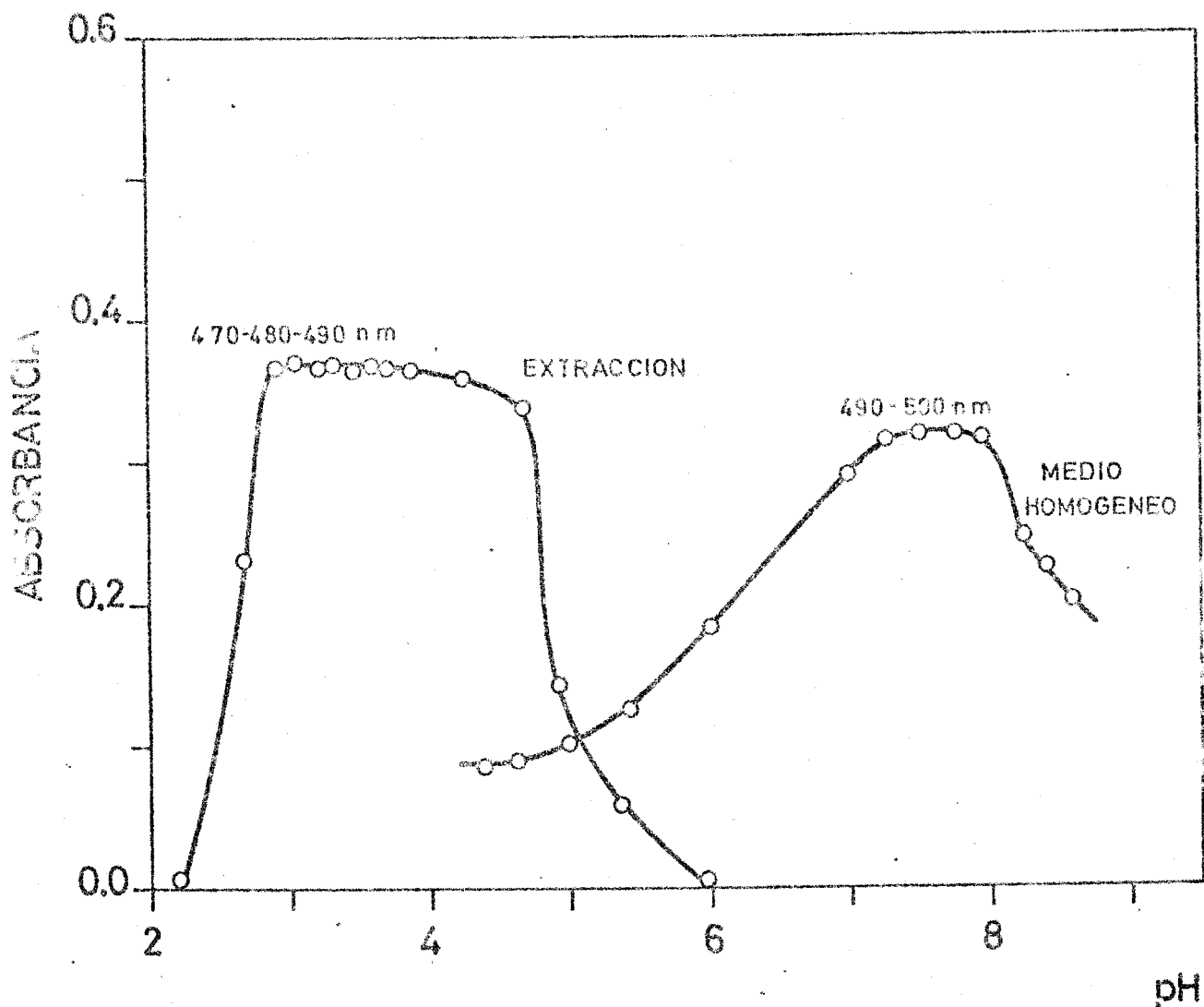


Figura XXXIII.- Influencia del pH en la formación del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA, en medio homogéneo y con extracción.

do la relación Cu(I) a 3-OH-PAA es de 4 a 8, lo que indica que el Cu(I) y el reactivo se unen en la relación de un átomo de cobre a dos moléculas de reactivo. Asimismo se observa la formación de un segundo complejo entre el Cu(I) y la 3-OH-PAA por la variación de la pendiente que se produce en los casos en los que existe un defecto de ligando sobre la cantidad presente de ión metálico. Este segundo complejo de composición estequiométrica ión metálico:ligando 2 : 1, solo se forma en condiciones muy precarias desapareciendo en presencia de un exceso de reactivo.

IV.1.5.2. En presencia de ácido ascórbico .- Se preparan una serie de muestras con igual técnica que en el apartado anterior, pero añadiendo 0,005 grs de ácido ascórbico, en cada muestra. En presencia de reductor no se consume reactivo para la reducción del Cu(II) a Cu(I), por lo que se precisa menos acina y la relación molar es un poco mayor que en el caso anterior ( Figura XXXIV ) No obstante se deduce una relación estequiométrica de 1:2, Cu(I) : 3-OH-PAA, que está de acuerdo con la bibliografía, que asigna a los complejos en disolución del tipo Cu(I) - "cuproina" la fórmula  $(Cu(\text{ligando})_2)^+$  .



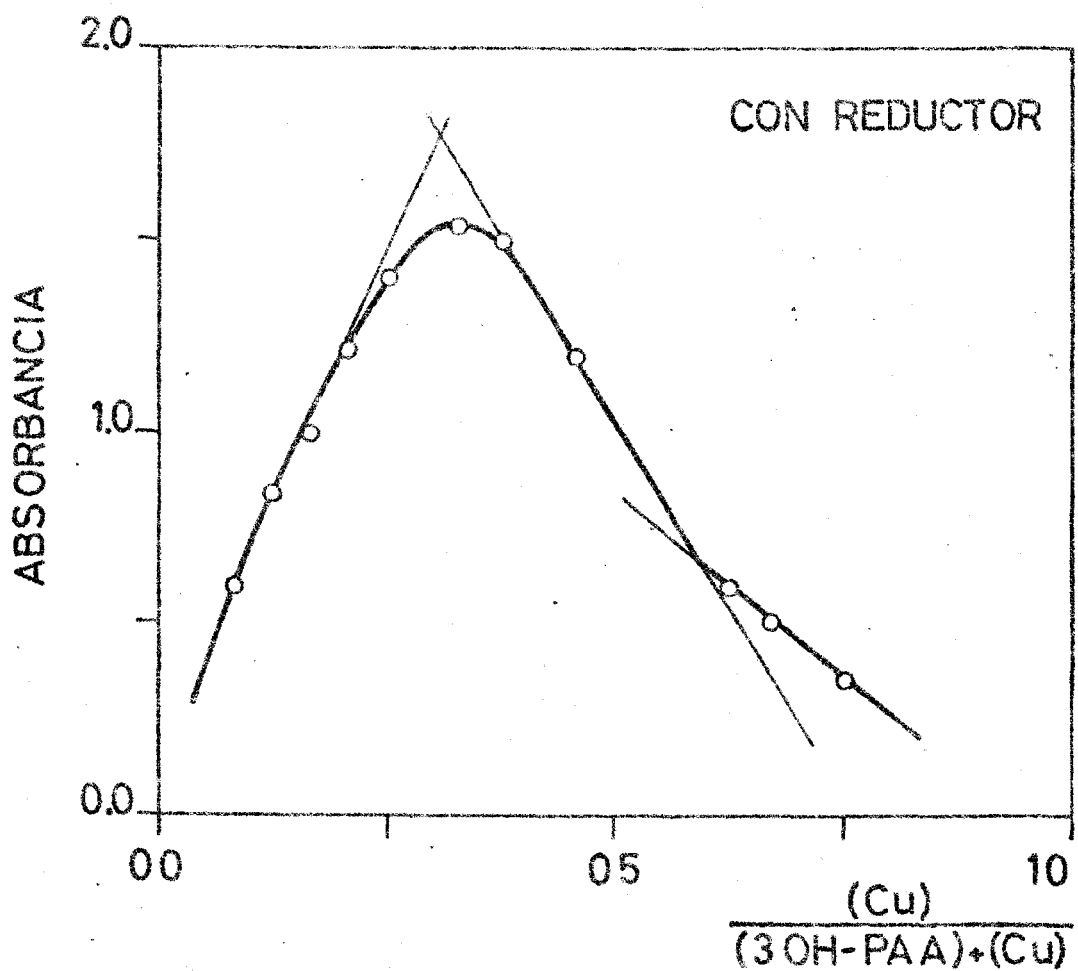
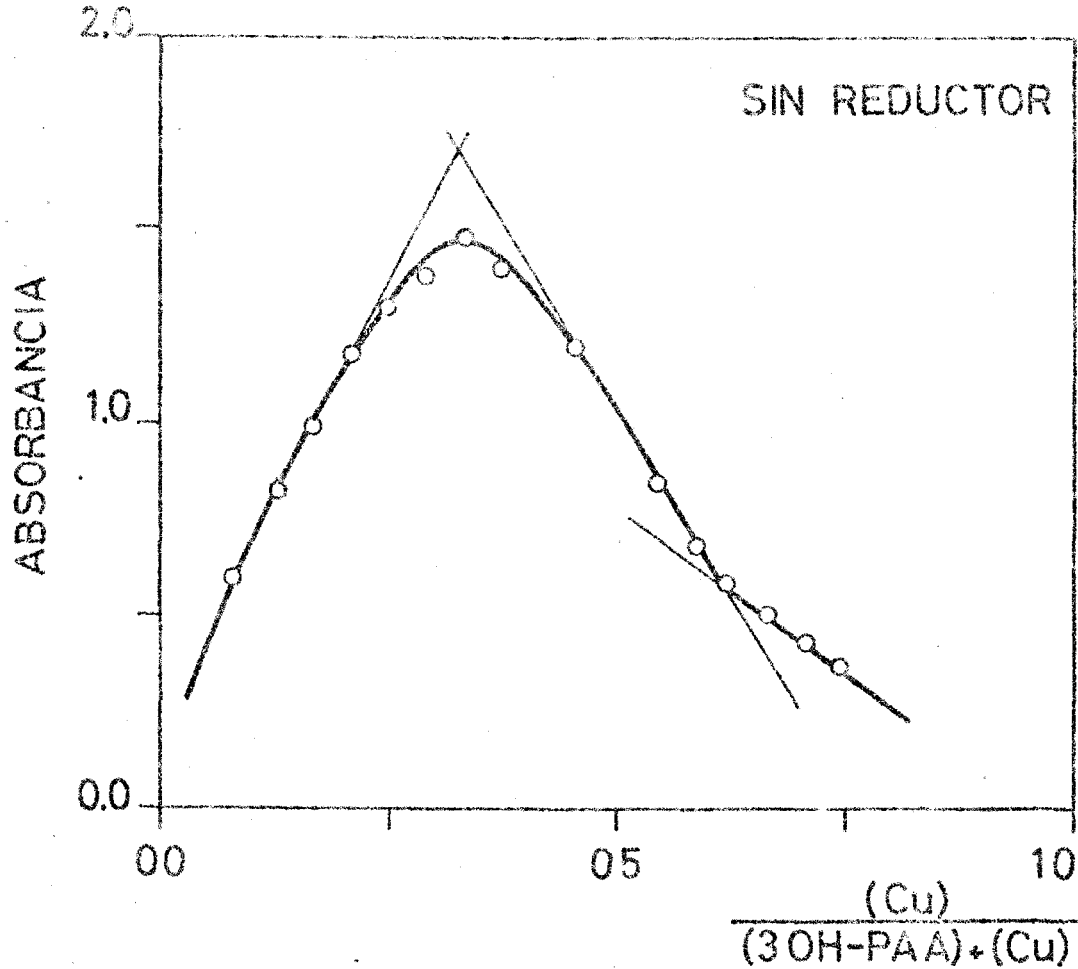


Figura XXXIV.- Estequiometria del complejo en

## IV.2. DETERMINACION FOTOMETRICA DE Cu(I)

### CON LA 3-OH-PAA

Como ya hemos visto anteriormente son posibles dos técnicas : 1º la fotometría homogénea en medio acuoso , 2º en presencia de un disolvente inmiscible con el agua, en el cual se disuelve previamente el reactivo. La primera se realiza en medio alcalino, utilizando el mismo reactivo como reductor. La segunda emplea nitrobenzono como agente extractante, en las condiciones que se describen más adelante.

La fotometría homogénea tiene la ventaja de su sencillez, especialmente cuando se emplea el propio reactivo como reductor. El único inconveniente se debe a la necesidad de operar a pH alcalino donde las interferencias de otros iones son muy numerosas, por este motivo se ha empleado la técnica de la extracción para la determinación fotométrica de cobre a pesar de que la reacción en medio acuoso es mucho más sensible que en medio orgánico.

#### IV.2.1. EN MEDIO ACUOSO

##### IV.2.1.1. CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

Para determinar la cantidad óptima de reactivo se mantiene constante la concentración de Cu(I) y se varía el volumen de reactivo en diversas muestras, como se hace en II.1.5

La concentración de Cu(I) se mantiene en 1,7 ppm , añadiéndose 6 ml de disolución amortiguadora, 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y manteniéndose fijo el volumen de DMF en todas las muestras. Las medidas se efectúan a varias longitudes de onda, los resultados figuran en la Tabla XXXIII. Para 1,7 ppm de Cu(I) son suficientes 5 ml del reactivo al 0,0094 %. Se añaden 10 ml al 0,02 % en todos los casos estudiados, para poder ampliar la zona de concentración de Cu(I).

#### IV.2.1.2. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

La representación de la absorbancia en función de las concentraciones de Cu(I) a 490, 500 y 520 nm se exponen en la Grafica XXXV en la que puede verse que la ley de Beer se cumple para concentraciones de 0,2 a 3,2 ppm de Cu(I).

De los valores de la grafica se calculan las absorptividades molares, aplicando el metodo de los minimos cuadrados de la forma habitual.

$$\begin{aligned} \text{Se obtiene los valores de} \quad \xi_{500} &= 21.209 \quad , \\ \xi_{490} &= 20.000 \\ \xi_{520} &= 18.700 \end{aligned}$$

#### IV.2.1.3. ESTUDIO ESTADISTICO. PRECISION DEL METODO

Se sigue el procedimiento habitual, preparando once muestras análogas, con 1 ppm de Cu(I) y las cantidades establecidas de reactivo y disolución amortiguadora. Las medidas

TABLA XXXIII

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reactivo al 0,0094 %	ABSORBANCIA			
	490 nm	500 nm	510 nm	520 nm
0,75	0,040	0,050	0,053	0,055
1,00	0,070	0,080	0,085	0,090
1,50	0,200	0,230	0,245	0,250
2,00	0,340	0,355	0,360	0,350
3,00	0,450	0,455	0,445	0,400
4,00	0,570	0,540	0,470	0,400
5,00	0,580	0,545	0,480	0,400
7,00	0,580	0,545	0,480	0,400

TABLA XXXIV

REPRODUCTIVIDAD A 500 nm

$x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
365	- 5	25
370	0	0
370	0	0
370	0	0
370	0	0
370	0	0
370	0	0
375	5	25
375	5	25
370	0	0
370	0	0
370	0	0

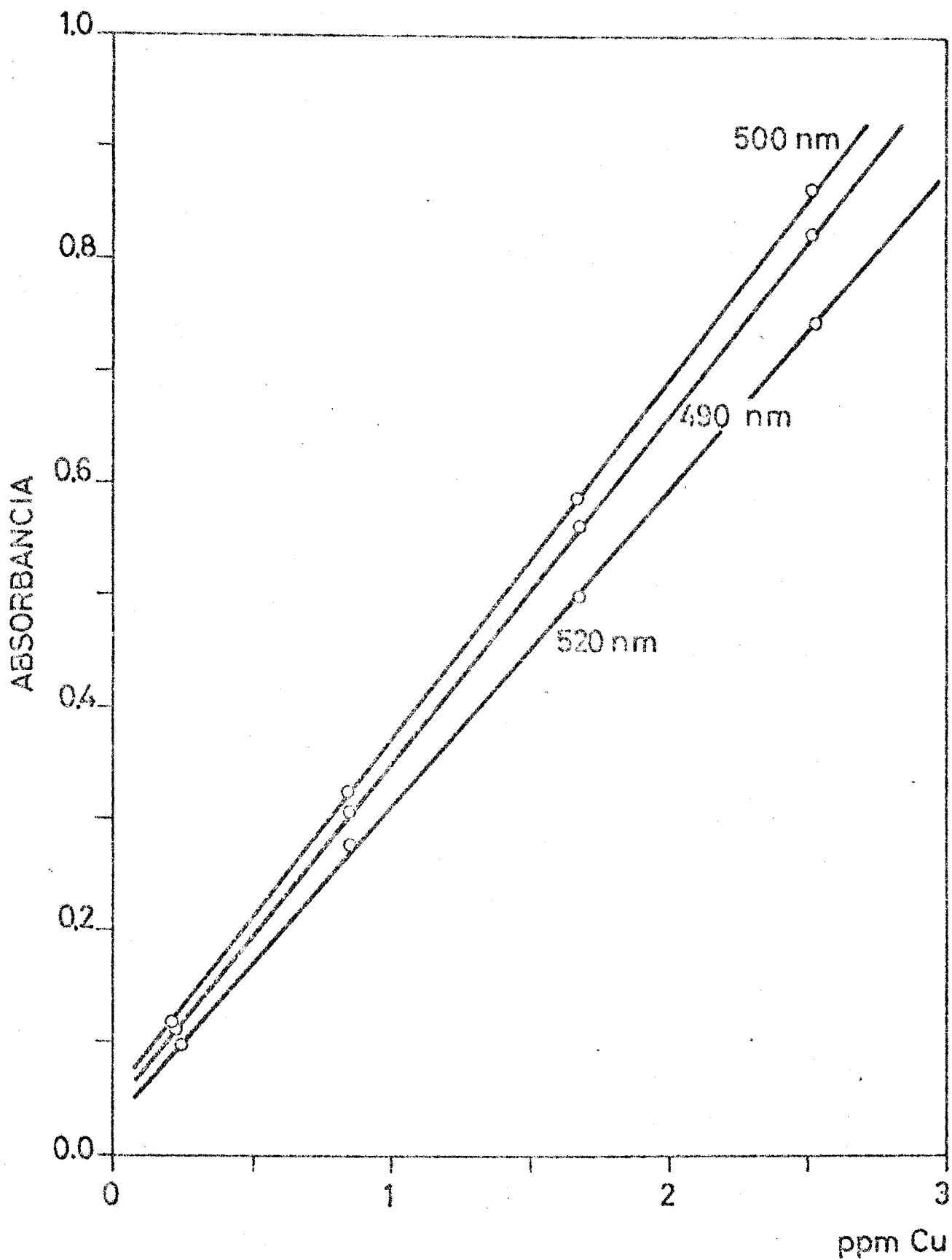


Figura XXXV.- Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Cu(I) - 3-OH-PAA en medio homogéneo.

se efectuan a 500 nm. Los resultados figuran en la Tabla XXXIV

De esta Tabla se deduce que  $\bar{x} = 0,370$  ,

$$\sum (x - \bar{x})^2 = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

La desviación típica es  $S = \mp 3,14 \cdot 10^{-3}$  . La desviación típica de la media es  $S_m = \mp 1,1 \cdot 10^{-3}$  .

El % de error es  $\mp 0,66$  % , suponiendo 10 grados de libertad y 95 % como limite de confianza.

El 95 % de las medidas estaran comprendidas entre los valores  $0,370 \mp 0,002$  .

La zona de minimo error, calculada del gráfico de Ringbon está comprendida entre 0,5 y 1,7 ppm de Cu(I).

#### IV.2.2. CON EXTRACCION

##### IV.2.2.1. ELECCION DE EXTRACTANTE ORGANICO

Se ha ensayado la extracción del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA empleando las dos técnicas descritas en el apartado V.2.1 , con los disolventes orgánicos que a continuación se mencionan :

Cloroformo	sulfuro de carbono
Alcohol Amilico	Metilisobulilcetona
Alcohol Bencilico	Fosfato de tributilo

Nitrobenceno                      Tolueno  
tetracloruro de carbono      Dioxano

con el fin de comprobar su eficacia en la extracción del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA.

De los extractantes probados, el más eficaz es el nitrobenceno, consiguiéndose una extracción completa cuando el reactivo se encuentra disuelto en dicho disolvente.

#### IV.2.2.2. ESPECTROS Y ESTABILIDAD

El espectro de absorción del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA en nitrobenceno es distinto al obtenido en medio acuoso. Presenta una zona ancha de absorción desde 470 a 505 nm ; con una absorbancia notablemente menor.

Se ha comprobado que la absorbancia en esta amplia zona es estable por lo menos durante tres horas.

#### IV.2.3. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES

##### OPTIMAS DE OPERACION

#### IV.2.3.1. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE UN REDUCTOR. CANTIDAD OPTIMA DEL MISMO

Cuando se trabaja en medio acuoso se usa el propio reactivo como reductor. En el caso de la extracción, el no

estar el reactivo en contacto directo con el Cu(II), este no se reduce, por lo que se necesita la presencia de un reductor en la disolución acuosa.

Para comprobar la necesidad de la presencia de un reductor y determinar la cantidad optima del mismo, se preparan varias muestras con la tecnica siguiente : " En ampollas de decantación de 50 ml, se ponen 10 ml de disolución reguladora fátlato / HCl de pH = 3,3, 0,8 ml de disolución de Cu(II) de 52,5 ppm, 0,3 grs de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y distintas cantidades de ácido ascórbico. El pH de las muestras está dentro de la zona optima. Se añaden 10 ml, exactamente medidos de una disolución de 3-OH-PAA al 0,02 % en nitrobenceno. Se agita vigorosamente durante dos minutos. Una vez separadas las fases, se decanta la organica, se seca sobre sulfato sodico anhidro y se mide su absorbancia a 490 y 500 nm, frente a blancos preparados de forma análoga pero sin catión.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla XXXV . De la observación de estos datos se deduce que es preciso utilizar un agente reductor, observandose que la absorbancia permanece practicamente constante entre 0,1 y 0,5 grs de ácido ascórbico por muestra, cantidades superiores originan una disminución de la absorbancia.



#### IV.2.3.2. EFEECTO SALINO

Al ensayar los diferentes extractantes se comprobó la necesidad de hacer la extracción en presencia de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Para determinar la cantidad óptima del mismo se preparan varias muestras, con la técnica descrita en el apartado anterior pero variando la cantidad de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla XXXVI, se observa que una pequeña cantidad de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,1 g) es suficiente para el máximo desarrollo del color, no obstante se añaden 0,3 g al proponer este método fotométrico.

#### IV.2.3.3. CANTIDAD ÓPTIMA DE REACTIVO

Se preparan tres muestras con la siguiente técnica: " En ampollas de decantación de 50 ml, se añaden 10 ml de una disolución tampon ftalato / HCl de pH = 3,3, 0,1 g de ácido ascórbico, 42  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cu(II)}$ , 0,3 g de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 2 ml de la ecina disuelta en nitrobenceno al 0,02 %, en una de las muestras, 5 ml en otra y 10 ml en la tercera; completándose el volumen de la fase orgánica hasta 10 ml con nitrobenceno en las dos primeras muestras. Se agita vigorosamente durante dos minutos y se decanta la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. La absorbancia de la disolución coloreada de nitrobenceno se mide a 470-80-90 y 500 nm, frente a su blanco correspondiente.

TABLA XXXV  
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE UN REDUCTOR EN LA  
REACCION COBRE - 3-OH-PAA

Cantidad de A. ascorbico (grs)	ABSORBANCIA	
	470 - 80 - 90 nm	500 nm
0,0	0,060	0,057
0,1	0,330	0,315
0,3	0,320	0,305
0,5	0,320	0,305
1,0	0,290	0,275

TABLA XXXVI  
CANTIDAD OPTIMA DE AGENTE SALINO

grs de perclora- to sodico	ABSORBANCIA	
	470 - 80 - 90 nm	500 nm
0,0	0,145	0,137
0,1	0,330	0,315
0,3	0,330	0,315
0,5	0,320	0,305
1,0	0,320	0,305

El valor de la absorbancia permanece constante para los tres casos descritos, por ello, para la preparación de las muestras se utilizan 10 ml, de la acina al 0,02 % en nitrobenzeno, exactamente medidos.

#### IV.2.3.4. TIEMPO OPTIMO DE AGITACION

Empíricamente ( Tabla XXXVII ) se determina el tiempo optimo de agitación, siguiendo la tecnica descrita anteriormente. Se observa que con un minuto la extracción es completa, no obstante al proponer el metodo fotometrico se someten las muestras a dos minutos de agitación.

Una vez establecidas las condiciones optimas para la extracción del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA en nitrobenzeno se propone la siguiente:

Tecnica.- En ampollas de decentación de 50 ml, se añaden 10 ml de disolución tampón ftalato / HCl de pH = 3,3 . 0,3 grs de NaClO<sub>4</sub> . H<sub>2</sub>O, 0,1 grs de ácido ascórbico y la disolución de Cu(II) que contenga de 10,5 a 126 gammas. Se añaden 10 ml de la disolución al 0,02 % de 3-OH-PAA en nitrobenzeno, exactamente medidos. Se agita durante dos minutos. Al separarse las fases se decanta la capa organica

TABLA XXXVII  
TIEMPO OPTIMO DE AGITACION

Tiempo (minutos )	ABSORBANCIA	
	470 - 80 - 90 nm	500 nm
1	0,320	0,305
2	0,330	0,315
5	0,320	0,305
10	0,320	0,305

TABLA XXXVIII  
REPRODUCTIVIDAD DEL METODO CON EXTRACCION

$x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
0,395	0	0
0,397	2	4
0,400	5	25
0,400	5	25
0,395	0	0
0,390	-5	25
0,390	-5	25
0,400	5	25
0,395	0	0
0,397	2	4
0,395	0	0

sobre sulfato sodico anhidro. Una vez seca se mide su absorbancia a 470-80-90 y 500 nm, frente a la disolución de la amina en nitrobenceno como blanco.

#### IV.2.4. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

Con la técnica propuesta, se preparan siete muestras, variando la concentración de cobre desde 1,05 a 12,6 ppm, aproximadamente. Los resultados que se obtienen se muestran en la Figura XXXVI, donde se comprueba la linealidad existente entre la concentración de cobre y la absorbancias de las disoluciones coloreadas de nitrobenceno a las longitudes de onda citadas.

Se calcula la pendiente de la recta ( por el método de los mínimos cuadrados ),  $b = 0,075$ . Mediante este valor y aplicando los cálculos que se describen en II.1.6, se obtiene el valor de las absorptividades molares :

$$\epsilon_{470-80-90} = 4.762$$

$$\epsilon_{500} = 4100$$

valores inferiores a los encontrados en medio acuoso.

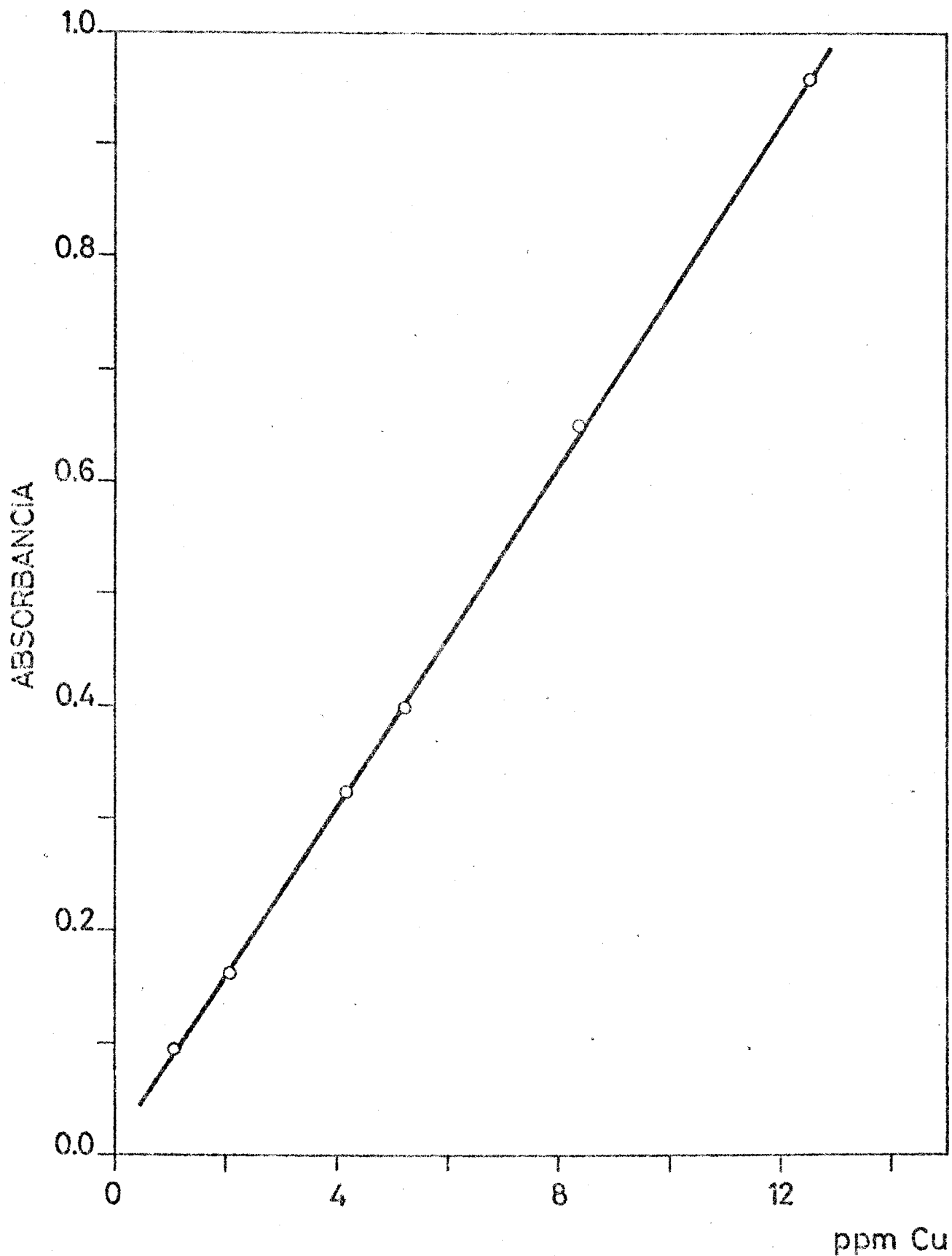


Figura XXXVI.- Ley de Beer del complejo Cu(I) - 3-OH-PAA en nitrobenzeno.

#### IV.2.5. SEGURIDAD Y PRECISION DEL METODO

Del grafico de Ringben se deduce que la zona de mínimo error para la determinación fotométrica de trazas de cobre mediante la técnica de la extracción este comprendida entre 3 y 9 ppm.

Se ha calculado la reproductividad a partir de once muestras con 5,3 ppm de Cu(II). De los datos de la Tabla XXXVIII se deduce que el error standar de la media es de  $\pm 1,09 \cdot 10^{-3}$  y que el 95 % de las medidas estan comprendidas entre  $0,395 \pm 0,002$ .

#### IV.2.6. INTERFERENCIAS

Como se ha indicado anteriormente las interferencias en medio homogéneo son muy numerosas lo cual hace conveniente emplear la técnica de la extracción del complejo en nitrógeno.

Para ello, siguiendo el procedimiento indicado, se preparan una serie de muestras en las que se mantienen fija la concentración de cobre ( 5,2 ppm ) y se varia la cantidad de ión extraño estudiado, hasta cien veces superior a la de cobre. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XXXIX

Interfieren Fe desde 100 ppm, AEDT, SCN<sup>-</sup> y Se(IV) desde 5 ppm y C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup> desde 25 ppm.

TABLA XXXIX

## INTERFERENCIAS

Cu(II) ppm	Ion extraño ppm	Sal empleada	Absorbancia 480-90	Cu(II)	% Error
5,25	100 Ag(I)	Ag(NO <sub>3</sub> )	0,405	5,35	2
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,400	5,25	0
"	100 Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,390	5,25	0
"	100 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,410	5,40	3,5
"	100 As(III)	AsO <sub>3</sub> Na	0,395	5,25	0
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	0,395	5,25	0
"	100 Pt(IV)	(PtCl <sub>6</sub> )H <sub>2</sub>	0,390	5,25	0
"	50 Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	0,395	5,25	0
"	100 Au(III)	"	0,375	5,09	- 1,75
"	5 Se(IV)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	0,135		
"	50 Fe(III)	FeCl <sub>3</sub>	0,390	5,25	0
"	100 "	"	0,355	4,7	-10,3
"	100 Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,400	5,25	0
"	100 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,395	5,25	0
"	100 Mn(II)	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,390	5,25	0
"	100 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,410	5,40	3,5
"	100 CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,410	5,4	3,5
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,400	5,25	0



INTERFERENCIAS ( Continuación )

Cu(II) ppm	Ión extraño ppm	Sal empleada	Absorbancia 480-90	Cu(II) Encontrado	% Error
5,25	100 La(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,415	5,5	4
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,400	5,25	0
"	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,395	5,25	0
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,395	5,25	0
"	100 Li(I)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,395	5,25	0
"	5 SCN <sup>-</sup>	Sodica	0,045	0,58	
"	10 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	"	0,385	5,16	-1,25
"	5 AEDT	"	0,280	3,7	-28,2
"	25 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	"	0,380	5,1	-2,5
"	100 tartratos	"	0,400	5,25	0
"	100 citratos	"	0,405	5,34	1,25

CAPITULO V

DETERMINACION FOTOMETRICA DE  
MERCURIO CON LA ACINA DEL  
3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO

Cuando se mezcla una disolución diluída de Hg(II) con otra del reactivo en DMF aparece una coloración naranja intensa que vá debilitándose con el tiempo. Si se parte de Hg(I) ó si se aumenta la concentración de Hg(II) aparece un precipitado de color rojo, que en principio se atribuyó a la formación de óxido de mercurio, ya que la reacción tiene lugar a pH básico. Para comprobar la formación de un complejo entre el mercurio y la 3-OH-PAA, se sometió el precipitado a una serie de pruebas, tales como : calcinación, disolución del precipitado en disolventes orgánicos, etc , comprobándose que el precipitado formado no era óxido de mercurio.

La característica más importante de la formación del complejo en disolución es la inestabilidad de las disoluciones coloreadas. Este hecho ha dado lugar a que todo este estudio esté enfocado hacia el logro de una disolución coloreada estable, apta para medidas fotométricas.

En primer lugar, se estudiaron todas las variables que pudieran influenciar la reacción en medio homogéneo, tales como presencia de oxidantes y reductores, temperatura , orden de adición del reactivo, pH del medio, influencia de la luz, extracción, etc.

Después de un ajuste muy preciso de las variables experimentales optimas, se desarrolla una determinación fotométrica de mercurio en medio homogéneo en condiciones muy precarias, por lo que el método no es muy recomendable.

A continuación se procedió al estudio de la extracción del complejo para averiguar si la constante dieléctrica del medio influye en la estabilidad. De los veinte disolventes orgánicos ensayados, la extracción del complejo solo se realiza al usar alcohol bencílico y esta extracción es más favorable cuando la 3-OH-PAA está disuelta en el disolvente orgánico. Después de un estudio exhaustivo de las variables que influyen en la técnica, pH, tiempo óptimo de agitación, influencia del agente salino, etc, se ha propuesto un método de determinación fotometría de mercurio en unas condiciones mucho más favorables que en medio acuoso.

El interés de esta reacción estriba que se trata de la primera acina estudiada por nosotros que da una reacción coloreada con el mercurio. En la bibliografía, las reacciones propuestas para la determinación fotométrica de mercurio no son muy buenas.

V.1. ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL  
Hg(II) Y LA 3-OH-PAA EN MEDIO ACUOSO

V.1.1. ESTUDIO DE LA INESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES

Como ya se ha expuesto anteriormente, el mercurio origina con la 3-OH-PAA un compuesto soluble de color naranja poco estable, cuyo espectro de absorción se representa en la Figura XXXVII.

La alteración de estas disoluciones se siguió espectrofotométricamente, para ello se prepara una muestra que contiene 5,2 ppm de Hg(II), 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,1 M, 7 ml de disolución reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / NaOH de pH = 7, 10 ml de reactivo al 0,02 % en DMF y enrasada hasta 25 ml con agua destilada. Se observó que <sup>en</sup> el máximo de absorción (450 - 65 nm), la absorbancia disminuía con el tiempo muy apreciablemente, mientras que a 500 nm, longitud de onda menos favorable, esta descomposición no era apreciable por lo menos durante una hora.

Se estudiaron una serie de variables que pudieran influir en la reacción, tales como :

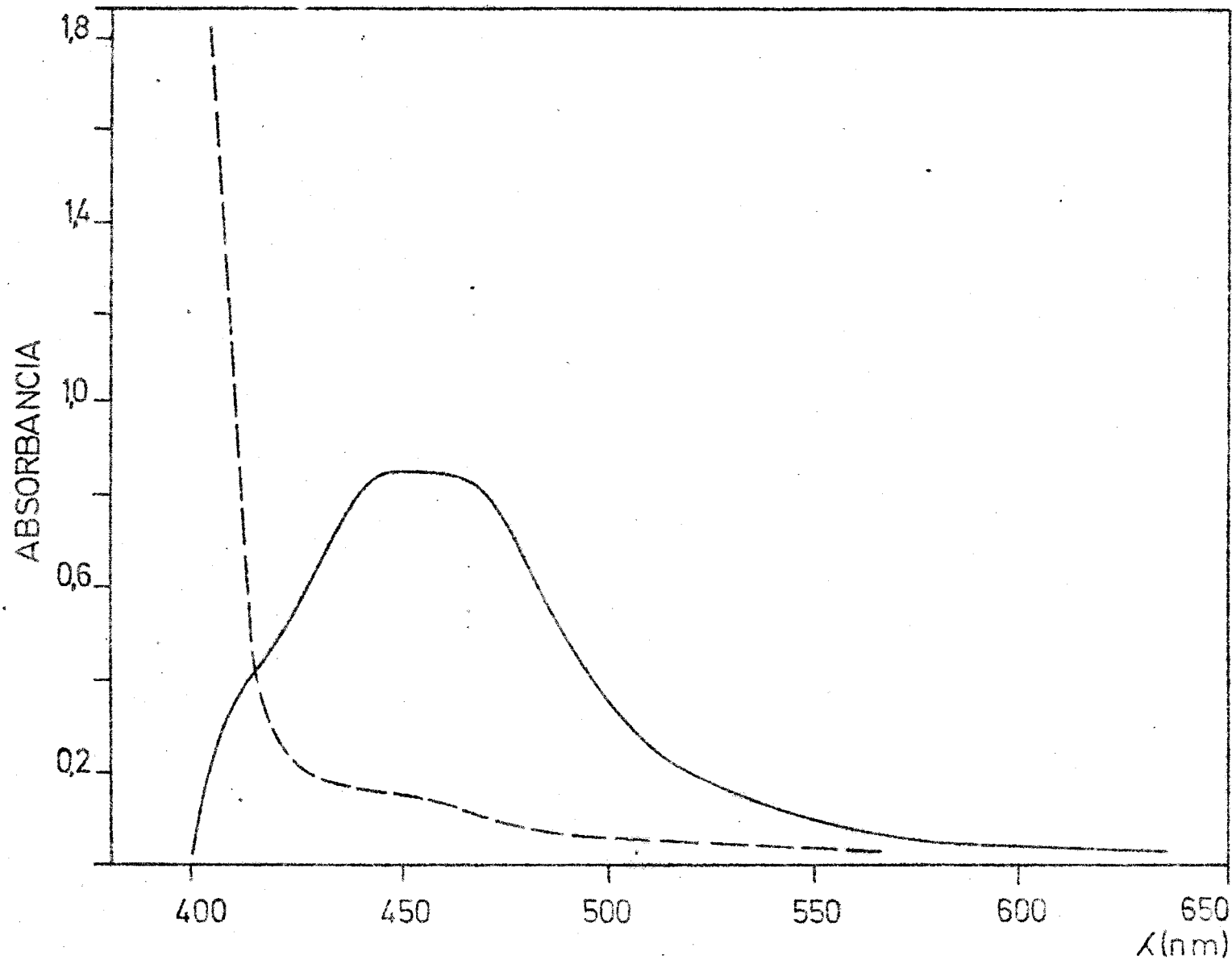


Figura XXXVII.- Espectro de absorción del complejo Hg(II) - 3-OH-PAA  
a pH = 7.

Presencia de oxidantes y reductores .- La primera posibilidad era que la inestabilidad de las disoluciones coloreadas fuera debida a una reducción lenta de Hg(II) a Hg(I) en presencia de la acina que pueda actuar como agente reductor.

Con el fin de acelerar esta posible reducción se desarrolló el color en presencia de ácido ascórbico, reductor que no afecta al ligando que como ya se ha comentado en Capítulos anteriores, es bastante sensible a los mismos. Se observó que las disoluciones naranjas obtenidas en presencia de ácido ascórbico presentaban un espectro de absorción en el cual había un desplazamiento hipsocromico e hipocromico con respecto al obtenido en ausencia del reductor. Pero la inestabilidad continúa.

Los oxidantes como el  $H_2O_2$  y el  $S_2O_7K_2$  no afectan la reacción entre el mercurio y la 3-OH-PAA, obteniendo resultados idénticos, tanto si están presentes ó no en el desarrollo del color.

Por tanto se puede deducir que no es el paso de Hg(II) a Hg(I) el causante de la descomposición del compuesto y que es el Hg(II) el que origina esta reacción con la 3-OH-PAA

Temperatura.- Calentando las muestras durante 10 - 20 minutos a 60°C, se observa que las disoluciones son estables, pero la sensibilidad de la reacción es mucho menor, así el espectro de

coincide  
 absorción de estas disoluciones con el de una muestra no calen-  
 tada al cabo de 24 horas de preparada.

Influencia de la luz.— Por ser el reactivo intensamente fluores-  
 cente a la luz U.V., se pensó que la luz podría afectar al li-  
 gando y por tanto influir en la reacción. Para ver esta influen-  
 cia se prepararon varias muestras con la técnica anteriorment-  
 descrita, unas se sometieron durante distintos intervalos de tiem-  
 po, a la acción de una lámpara U.V., observándose que aunque  
 no se conseguía la estabilidad de las disoluciones, la altera-  
 ción de las mismas era más lenta. Idénticos resultados se obtie-  
 nen si las muestras se preparan y se mantienen en la oscuridad.

A la vista de estas experiencias, y teniendo en  
 cuenta que no se podía proponer una fotometría en estas condicio-  
 nes por ser muy prederias, se siguió investigando sobre otras  
 variables que pudieran influir en la reacción entre el Hg(II) y  
 la 3-OH-PAA.

Influencia de la cantidad de reactivo .— Aunque la relación  
 estequiométrica Hg(II) : 3-OH-PAA es, como veremos, 1:1, se consi-  
 gue una mayor estabilidad cuando el reactivo está en gran exce-  
 so. En medio acuoso no es posible utilizar disoluciones concen-  
 tradas del ligando, debido a la insolubilidad del mismo, y la



estabilidad en el maximo de absorción no se consigue, por esta causa todas las medidas fotometricas en medio acuoso, se llevan a cabo a 500 nm, longitud de onda en que la alteración de las disoluciones no es apreciable.

Extracción .- Se ensayó la extracción del complejo con numerosos disolventes organicos inmiscibles con el agua ( cloroformo, sulfuro de carbono, benceno, tolueno, alcohol amilico, alcohol iso amilico, isobutil-metil-cetona , etc ). Solo se logró la extracción en alcohol bencilico y esta extracción es más favorable cuando la 3-OH-PAA está disuelta en el disolvente orgánico. En este medio y con un exceso de reactivo, como veremos más adelante, se consigue la estabilidad del complejo durante varias horas.

V.1.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE FORMACION DEL COMPLEJO

Siguiendo un procedimiento análogo al del Co(II), calculamos primeramente la ZONA OPTIMA DE pH , ya que es este uno de los datos que más interesa conocer para el establecimiento de un método fotometrico.

Se preparan varias muestras a distintos pH, que contienen 5,16 ppm de Hg(II), 10 ml de reactivo al 0,02 % en DMF, 4 ml de KNO<sub>3</sub> 0,2 M y volúmenes variables de HCl y NaOH a diferentes concentraciones, enrasando con agua destilada hasta

25 ml. Los resultados obtenidos experimentalmente se exponen en la Tabla XL y se representan graficamente en la Figura XXXVIII. La zona optima de pH está comprendida entre 6,5 y 7,6. De la observación de estos datos se propone el uso de la mezcla reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{NaOH}$  de  $\text{pH} = 7$ .

A continuación calculamos la CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO con una serie de muestras que contienen 5,2 ppm de  $\text{Hg(II)}$ , 7 ml de disolución reguladora, 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y cantidades crecientes de la 3-OH-PAA al 0,0154 % en DMF. El volumen de DMF se mantiene constantes en todas las muestras ( 10 ml ). Los resultados figuran en la Tabla XLI , de los que se deduce que para 5,16 ppm de  $\text{Hg(II)}$  son suficiente 2 ml de reactivo. Se ponen 10 ml al 0,02 % en todos los casos estudiados, para poder ampliar la zona de concentraciones de  $\text{Hg(II)}$  y además por conseguirse una mayor estabilidad de las disoluciones coloreadas, como se desprende de la observación de los datos expuestos en la Tabla .

Una vez conocidas las condiciones optimas de trabajo se propone la siguiente

Técnica .- En matraces de 25 ml, se ponen la disolución que contiene trazas de  $\text{Hg(II)}$ , 7 ml de disolución reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{NaOH}$  de  $\text{pH} = 7$ , 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y

TABLA XL  
INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH	ABSORBANCIA a 500 nm
4,32	0,043
4,71	0,103
5,08	0,190
5,85	0,270
6,21	0,340
6,56	0,355
7,00	0,360
7,37	0,360
7,60	0,360
7,90	0,355
8,08	0,340
8,30	0,325
8,50	0,315
8,90	0,300
10,60	0,250

TABLA XLI  
CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de reactivo a 0,0154 %	ABSORBANCIA 500 nm
0,5	0,155
1,0	0,270
1,5	0,325
2,0	0,350
2,5	0,370
3,0	0,370
3,5	0,365

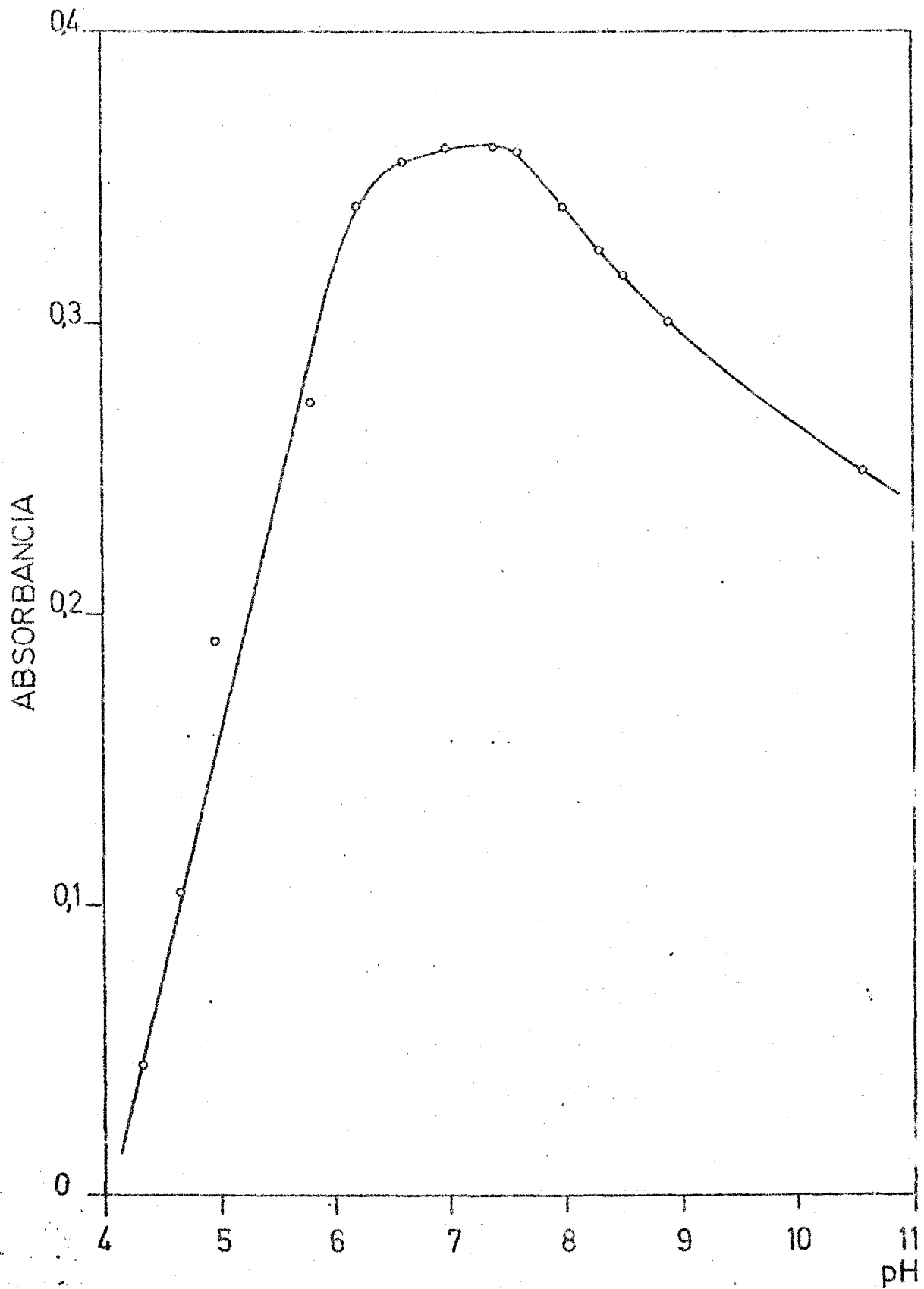


Figura XXXVIII.- Influencia del pH en la formación del complejo Hg(II)-3-OH-PAA en medio homogéneo.

lo ml de reactivo al 0,02 % en DMF, se en-  
rasa con agua destilada. Las medidas se  
efectuan a los 15 minutos de preparadas  
las muestras a 500 nm, frente a blancos  
correspondientes.

#### V.1.3. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

La ley de Beer se estudia en el intervalo de concentraciones de 1 a 15,5 ppm de Hg(II). En la Figura XXXIX se hallan los resultados obtenidos. Se deduce una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de Hg(II) que prueba el cumplimiento de dicha ley.

Para el cálculo de las absortividades molares se sigue el procedimiento habitual de aplicación del método de los mínimos cuadrados a los valores de la Grafica anterior. El valor encontrado es de  $\epsilon = 11.835$ .

#### V.1.4. PRECISION Y SEGURIDAD DEL METODO

El método es reproducible con un error de 0,67 %, valor que se encuentra dentro del admitido en fotometria. El intervalo de concentraciones en el cual el error es mínimo, calculado a partir del grafico de Ringbon, es

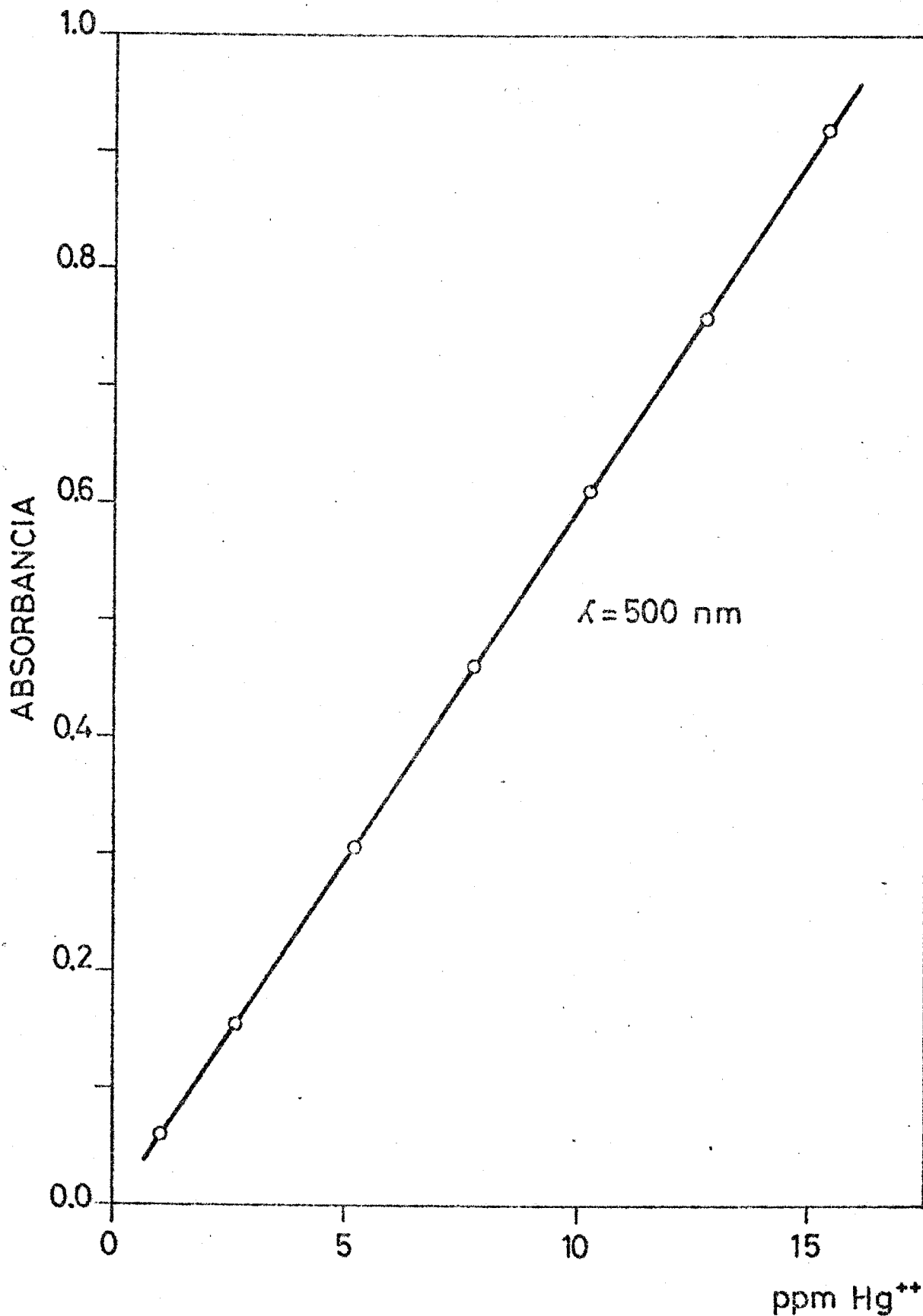


Figura XXXIX.- Ley de Beer para el complejo  $\text{Hg(II)-3-OH-PAA}$  en medio homogéneo.

entre 5,2 y 10,3 ppm de Hg(II).

V.1.6. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Hg(II) - 3-OH-PAA EN DISOLU-  
CION

Se prepararon disoluciones equimoleculares de Hg(II) y reactivo de concentraciones  $6,4 \cdot 10^{-4}$  M y por el método de las variaciones continuas calculamos la estequiometria del complejo, que como se deduce de la Figura XL es 1:1, metal : ligando.

Por el método de la Razon Molar de nuevo se confirma que la relación estequiometrica es 1:1 ( Figura XL ).

V.2. ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE  
EL Hg(II) Y LA 3-OH-PAA EN MEDIO ORGANICO

V.2.1. ELECCION DEL EXTRACTANTE ORGANICO

Se ensayen 16 extractantes organicos :

Cloroformo	Isobutil-metil-cetona
Alcohol amilico	Fosfato de tributilo
n- Butanol	Tetracloruro de carbono.

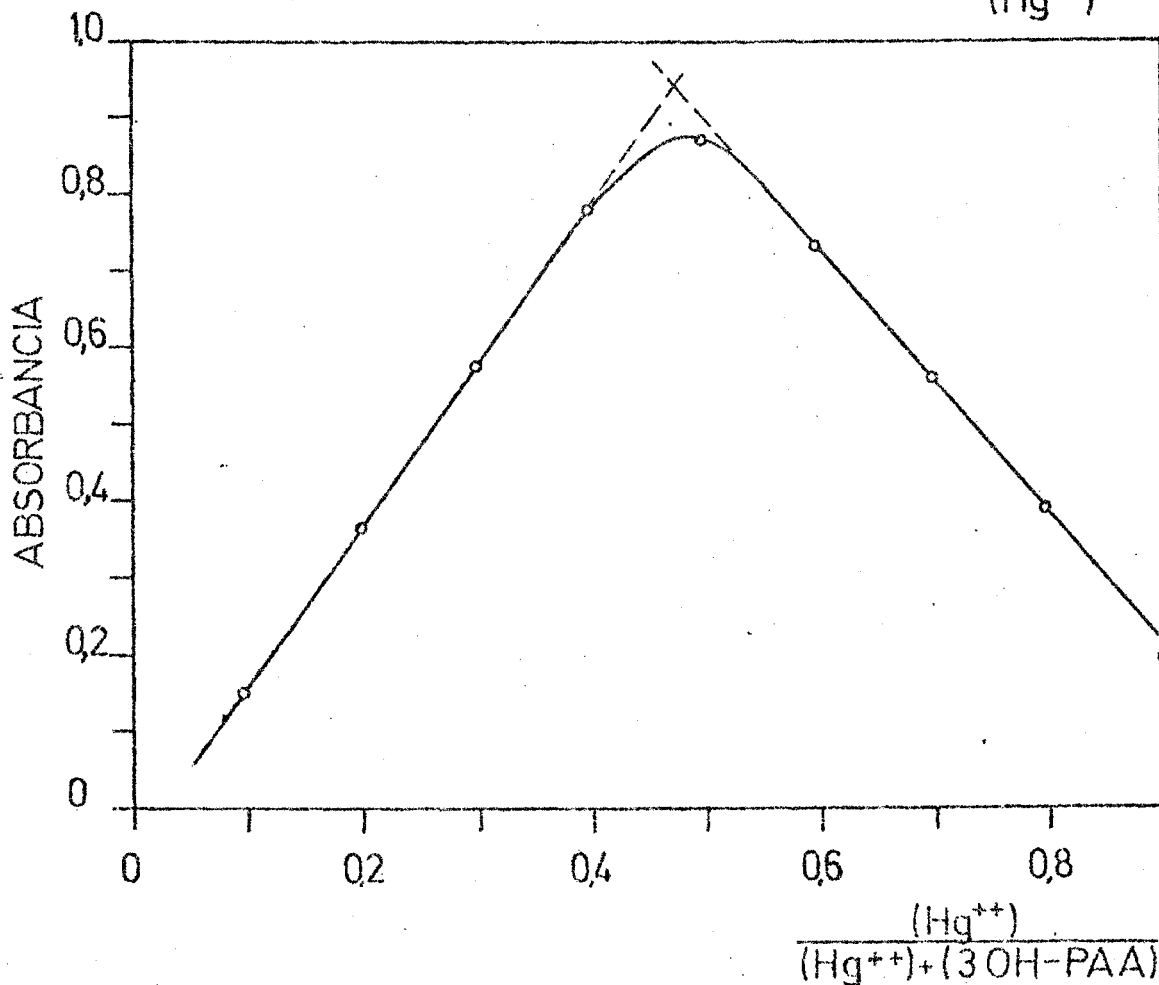
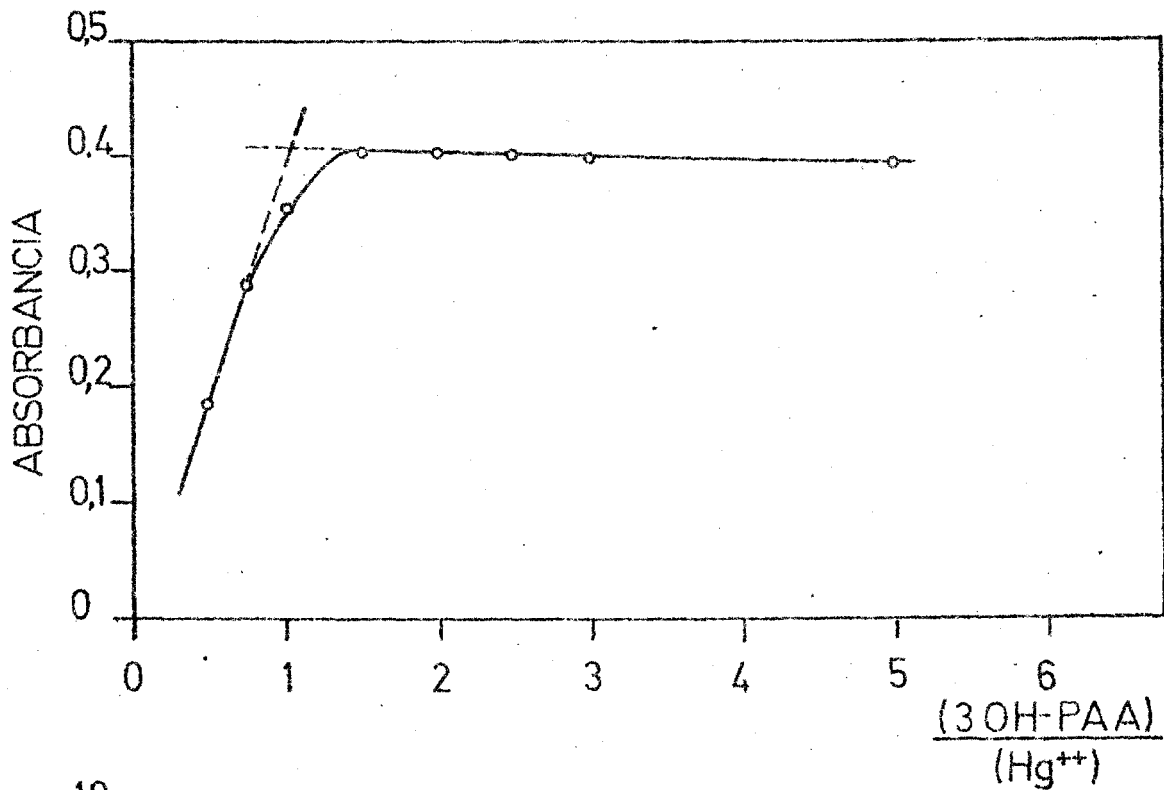


Figura XL.- Estequiometria del complejo Hg(II)-3-OH-PAA



Alcohol bencílico	Sulfuro de carbono
Acetato de etilo	Benceno
Eter de petroleo	Clorobenceno
Eter etílico	Nitribenceno
Dioxano	Tolueno

con el fin de comprobar su eficacia en la extracción del complejo Hg(II) - 3-OH-PAA del medio acuoso. Para ello, se utilizan dos procedimientos, ( A y B ), siguiendo el más adecuado según que el reactivo sea soluble ó no en el extractante orgánico ensayado.

Técnica A .- En ampollas de decantación de 50 ml, se añaden 6 ml de disolución reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - NaOH de pH = 7,3, 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M, 129 gammas de Hg(II). A continuación se añaden 10 ml del extractante orgánico que lleva disuelta al 0,05 % la 3-OH-PAA. Se agita durante cinco minutos y se deja en reposo hasta que la separación de las fases sea completa. Si la extracción no es satisfactoria se añaden 0,3 grs de  $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Técnica B.- El procedimiento seguido en la preparación de las muestras es similar al descrito anteriormente, utilizándose la 3-OH-PAA disuelta en DMF y añadiéndose a continuación el extractante orgánico ensayado.

De los extractantes probados, solo en alcohol bencílico se consigue una extracción completa del compuesto y esta es más favorable cuando se sigue la técnica A en la preparación de las muestras.

#### V.2.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE FORMACION DEL

#### COMPLEJO

La extracción del Hg(II) con la 3-OH-PAA en un disolvente orgánico se favorece, al igual que en medio homogéneo, a pH neutro. La curva de absorción del complejo extraído en alcohol bencílico, es parecida a la obtenida en medio acuoso, presentando un máximo a 470 nm. La sensibilidad de la reacción es un poco menor que en medio acuoso pero se consigue una mayor estabilidad de las disoluciones coloreadas.

En los apartados siguientes vamos a estudiar las variables que pueden influir en la técnica, a fin de proponer las condiciones óptimas de operación.

- a) pH OPTIMO DE FORMACION DEL COMPLEJO .- Se preparan varias muestras a distintos pH de la forma siguiente : "En ampollas de decantación de 50 ml, se añaden 6 ml de disolución reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / NaOH de pH = 7, 129  $\mu\text{g}$  de Hg(II), 4 ml de  $\text{KNO}_3$  0,2 M y volúmenes variables de HCl y NaOH de diferentes concentraciones. Se efectúa una primera extracción con 10 ml

de alcohol bencílico que lleva disuelta la 3-OH-PAA al 0,05 %, agitando vigorosamente durante un minuto. Se deja reposar hasta que la separación de las fases sea completa ( 5 minutos ) y se recoge la fase orgánica en matraces de 25 ml. A continuación se efectúa una segunda extracción de forma análoga con 5 ml de reactivo disuelto en alcohol bencílico, que se agregan al matraz, que se enrasa con 3-OH-PAA disuelta en dicho disolvente orgánico. Las absorbancias de las muestras se miden a 450, 460 y 470 nm, frente a blancos preparados de forma análoga pero sin catión, a los 15 minutos de preparadas.

Los resultados obtenidos experimentalmente se encuentran en la Tabla XLII , los cuales se representan gráficamente en la Figura XLI . Se observa que a valores de pH inferiores a 6, la absorbancia es prácticamente nula. La zona óptima de pH está comprendida entre 7 y 7,8. Para valores de pH superiores a 7,8 la extracción del complejo no es completa, repartiéndose la coloración entre ambas fases, por lo que el valor de la absorbancia disminuye.

b) CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO. ESTABILIDAD CON EL TIEMPO . Para comprobar la influencia de un exceso de reactivo sobre la estabilidad de las disoluciones coloreadas, se estudian conjuntamente ambas variables. Para ello, se preparan una serie de muestras con diferentes cantidades de 3-OH-PAA disuelta en alcohol benci-

TABLA XLII

INFLUENCIA DEL pH EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO

pH	ABSORBANCIA		
	450 nm	460 nm	470 nm
6,8	0,105	0,135	0,145
7,0	0,690	0,710	0,710
7,3	0,690	0,710	0,710
7,8	0,690	0,710	0,710
8,0	0,640	0,670	0,670
8,1	0,575	0,635	0,640

TABLA XLIII

TIEMPO OPTIMO DE AGITACION

Tiempo ( minutos)	ABSORBANCIA		
	450 nm	460 nm	470 nm
0,5	0,310	0,340	0,355
1,0	0,310	0,340	0,350
2,0	0,280	0,300	0,320
5,0	0,280	0,305	0,320

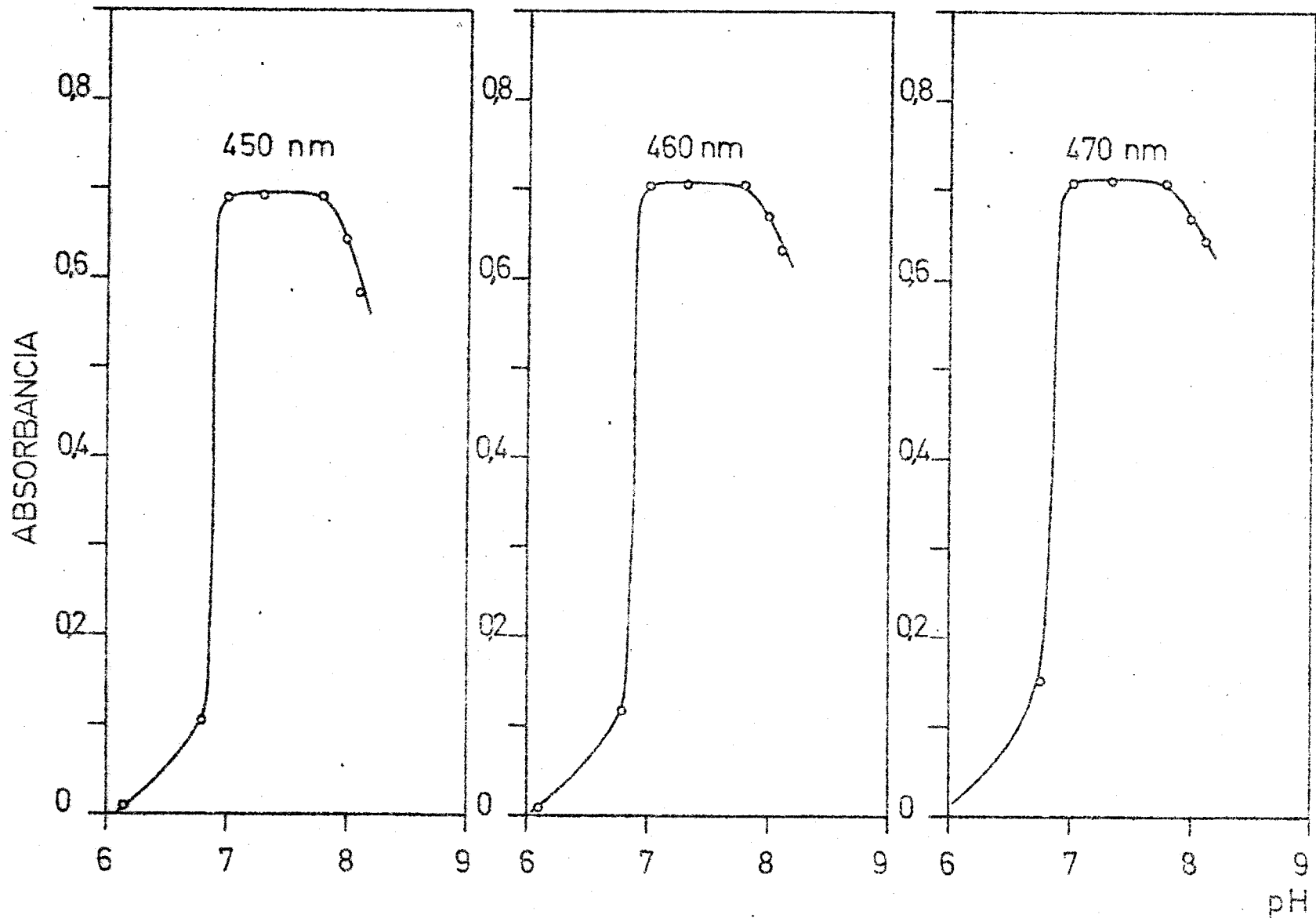


Figura XLI.- Influencia del pH en la formación del complejo Hg(II)-3-OH-PAA en medio orgánico .

lico, a las que se mide intermitentemente la absorbancia a la longitud de onda optima.

El procedimiento seguido en la preparación de las muestras es similar al descrito anteriormente, con 64,5 gammas de Hg(II), 6 ml de disolución reguladora de pH = 7,3. Efectuándose una primera extracción con 10 ml de reactivo a diferentes concentraciones en alcohol bencílico y una segunda extracción con 5 ml del extractante. Se enrasan con alcohol bencílico. Las medidas se efectúan cada 15 minutos a 450, 460 y 470 nm, frente a blancos adecuados.

De la observación de los datos expuestos en la Tabla XLIV se deduce que utilizando 10 ml de reactivo al 0,2 % en alcohol bencílico se consigue una disolución coloreada estable.

De estas experiencias se desprende que la estabilidad del complejo se favorece con la presencia de un exceso de reactivo en la disolución. Se trata pues, de un complejo de baja estabilidad. Como quiera que el ligando es insoluble en agua, solo es posible un exceso del mismo en medio orgánico. La técnica de la extracción es la única viable para conseguir disoluciones coloreadas estables aptas para la determinación fotométrica de mercurio.

c) TIEMPO OPTIMO DE AGITACION .-- Con la técnica descrita anteriormente se preparan una serie de muestras variando unicamente

TABLA XLIV  
CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

TIEMPO	ABSORBANCIA A 450 nm				
	Concentración de reactivo en fase organica				
	0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %	0,012 %
0'	0,260	0,260	0,230	0,205	0,125
15'	0,265	0,265	0,225	0,200	0,123
30'	0,265	0,265	0,225	0,197	0,120
45'	0,268	0,255	0,220	0,195	0,115
1h	0,265	0,255	0,220	0,195	0,110
1h 15'	0,260	0,253	0,215	0,190	0,105
1h 30'	0,260	0,253	0,215	0,185	0,100
1h 45'	0,260	0,250	0,210	0,182	0,100
2h	0,260	0,245	0,207	0,175	0,095
2h 15'	0,260	0,240	0,205	0,170	0,093
2h 30'	0,255	0,240	0,205	0,170	0,093
2h 45'	0,255	0,240	0,200	0,163	0,090
3h	0,250	0,235	0,200	0,163	0,090
4h 30'	0,235	0,190	0,195	0,140	0,090
6h 30'	0,220	0,170	0,175	0,125	0,080
9h	0,210	0,150	0,145	0,105	0,060

TABLA XLIV  
CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

TIEMPO	ABSORBANCIA A 460 nm				
	Concentración de reactivo en fase organica				
	0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %	0,012 %
0'	0,295	0,290	0,245	0,220	0,135
15'	0,290	0,290	0,245	0,220	0,130
30'	0,287	0,293	0,250	0,210	0,130
45'	0,290	0,290	0,245	0,210	0,125
1 h	0,290	0,280	0,240	0,207	0,120
1h 15'	0,285	0,280	0,235	0,200	0,115
1h 30'	0,285	0,275	0,235	0,200	0,110
1h 45'	0,285	0,275	0,230	0,200	0,107
2 h	0,285	0,270	0,225	0,195	0,107
2h 15'	0,286	0,265	0,225	0,195	0,105
2h 30'	0,285	0,263	0,220	0,185	0,103
2h 45'	0,285	0,260	0,220	0,180	0,103
3 h	0,275	0,255	0,215	0,177	0,100
4h 30'	0,258	0,210	0,210	0,155	0,097
6h 30'	0,240	0,195	0,195	0,135	0,080
9 h	0,230	0,180	0,160	0,115	0,065



TABLA XLIV  
CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

TIEMPO	ABSORBANCIA A 470 nm				
	Concentración de reactivo en fase organica				
	0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %	0,012 %
0	0,310	0,300	0,250	0,225	0,135
15'	0,305	0,295	0,250	0,225	0,125
30'	0,300	0,300	0,250	0,220	0,130
45'	0,305	0,290	0,250	0,217	0,125
1h	0,300	0,290	0,243	0,217	0,120
1h 15'	0,300	0,285	0,240	0,215	0,117
1h 30'	0,300	0,285	0,240	0,208	0,112
1h 45'	0,300	0,280	0,235	0,205	0,112
2h	0,300	0,275	0,230	0,200	0,109
2h 15'	0,300	0,270	0,230	0,195	0,107
2h 30'	0,295	0,267	0,227	0,190	0,105
2h 45'	0,295	0,265	0,225	0,185	0,106
3h	0,290	0,260	0,220	0,182	0,105
4h 30'	0,270	0,215	0,205	0,160	0,097
6h 30'	0,250	0,190	0,197	0,140	0,085
9h	0,235	0,150	0,130	0,115	0,065

el tiempo de agitación. En la Tabla XLIII se representan los resultados obtenidos.

d) FUERZA IONICA .- Se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la formación del complejo. La absorbancia máxima se obtiene para un valor comprendido entre  $\mu = 0,120$  y  $\mu = 0,140$  en presencia de  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ .

Una vez determinadas las condiciones óptimas de trabajo, proponemos la siguiente

Técnica .- En ampollas de decantación de 50 ml se añaden 6 ml de disolución reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$  de pH = 7,3, la disolución que contiene trazas de mercurio ( desde 25 a 215 gammas ), completándose la fase acuosa hasta un volumen de 10 ml con agua destilada. Se efectúa una primera extracción con 10 ml de alcohol bencílico que lleve disuelta la 3-OH-PAA al 0,2 %, agitando vigorosamente durante un minuto. Se deja reposar 5 minutos y se recoge la fase orgánica en matraces de 10 ml. A continuación se efectúa una segunda extracción de forma análoga con 5 ml del extractante, que se agregan al matraz, enrasándolo

con alcohol bencílico. Las absorbancias de las muestras se miden a 450, 460 y 470 nm, a los 15 minutos de preparadas frente a blancos adecuados.

### V.2.3. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

Se preparan una serie de muestras en las condiciones establecidas, con cantidades variables de Hg(II) y se mide la absorbancia a 450, 460 y 470 nm. La ley de Beer se cumple entre 0,86 y 8,6 ppm de mercurio, a las tres longitudes de onda citadas. En la Figura XLII se representan los valores obtenidos a 470 nm. De las pendientes de las rectas de cumplimiento de la ley de Beer, se calculan los coeficientes de extinción molar. Estos valores son  $\xi = 26.081 \text{ l.molcm}^{-1}$  a 450 nm,  $\xi = 28.500$  a 460 y  $\xi = 28.685$  a 470 nm.

### V.2.4. PRECISION Y SEGURIDAD DEL METODO

El metodo es reproducible con un error de 2,42 % a 450 nm y 1,8 % a 460 y 470 nm, valores que se encuentran dentro del admitido en fotometria. El intervalo de concentraciones en el cual el error es minimo, calculado a partir del grafico de Ringbon, está comprendido entre 1,7 y 6,9 ppm de mercurio.

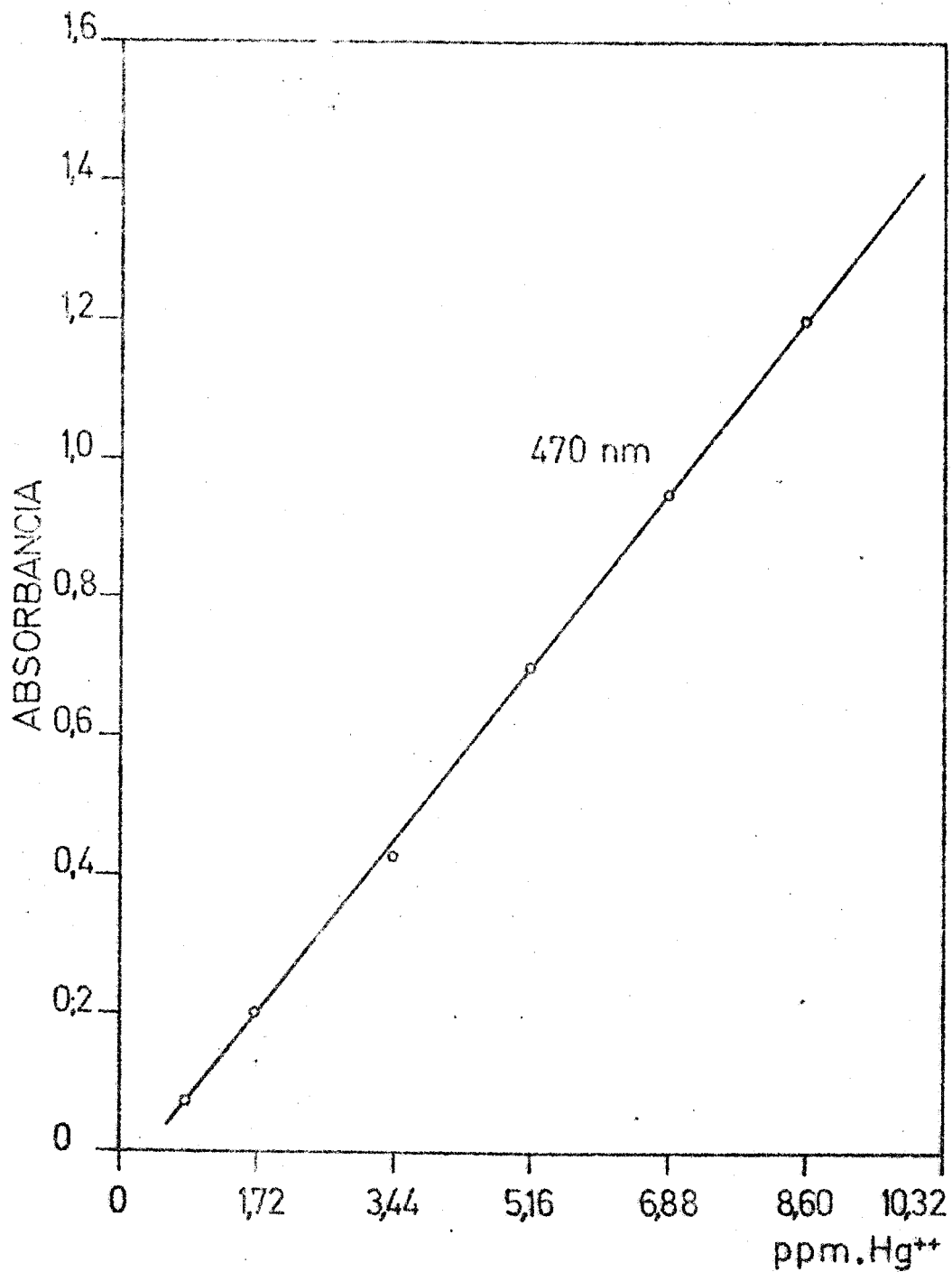


Figura XLII.- Cumplimiento de la ley de Beer del complejo Hg(II) - 3-OH-PAA en medio organico.

### V.2.5 INTERFERENCIAS

De forma analoga al estudio realizado en otros Capítulos anteriores, se estudian las interferencias de diversos cationes en la extracción y formación del complejo  $\text{Hg(II)-3-OH-PAA}$ , que se ha llevado a cabo a las tres longitudes de onda citadas. La cantidad de  $\text{Hg(II)}$  se ha fijado en 2,6 ppm ( comprendida en la zona de seguridad de Ringbon ). Los resultados aparecen en la Tabla XLV .

Debido al medio ácido en que se trabaja, interfieren un gran número de cationes. No perturban  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{La(III)}$ ,  $\text{UO}_2(\text{II})$ ,  $\text{Mo(VI)}$ .

Al tener la 3-OH-PAA un campo tan amplio de reaccionabilidad, algunos cationes perturban la determinación fotométrica de mercurio. Originan errores por exceso las cationes cuyos complejos con la 3-OH-PAA son extraídos en alcohol bencílico :  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ , . Dan errores por defecto aquellos iones que substraen reactivo por formación de complejos no extraíbles :  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ , quedando la fase acuosa intensamente coloreada ó con un precipitado.

TABLA XLV  
INTERFERENCIAS A 450 nm

Hg(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA	Hg(II) ENCONTRADO	%ERROR
2,6	5 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,900	8,4	100
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,275	2,6	0
"	5 Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	0,630	5,9	100
"	5 Co(II)	CoSO <sub>4</sub>	1,800	16,8	100
"	50 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,260	2,6	"
"	5 Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	1,600	14,96	100
"	5 Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,450	13,41	100
"	100 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,205	2,1	-25,3
"	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,270	2,6	0
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,275	2,6	0
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,275	2,6	0
"	50 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,100	0,9	-63,5
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	0,280	2,6	0
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,280	2,6	0
"	50 As(III)	AsO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub>	0,150	1,4	-47,5
"	5 Fe(II)	Fe(CN) <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,210	2,0	-24,5
"	100 La(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,270	2,6	0
"	6 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,245	2,2	-13,3
"	100 Mn(II)	MnSO <sub>4</sub>	0,240	2,2	-13,3
"	5 AEDT	Sodico	0,037	0,35	-86,4
"	6 Cl <sup>-</sup>	"	0,230	2,15	-16,8

TABLA XLV  
INTERFERENCIAS A 460 nm

Hg(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA 460 nm	Hg(II) ENCONTRADO	%ERROR
2,6	5 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,940	7,74	100
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,300	2,6	0
"	5 Hg(I)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,700	5,6	100
"	5 Co(II)	CoSO <sub>4</sub>	1,900	16,0	100
"	50 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,280	2,35	-8,2
"	5 Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	1,700	14,19	100
"	5 Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1,500	12,6	100
"	100 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,230	1,96	-24,5
"	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,300	2,6	0
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,300	2,6	0
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,305	2,6	0
"	50 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,160	1,4	-47,5
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na	0,310	2,6	0
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,310	2,6	0
"	50 As(III)	AsO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub>	0,170	1,43	-47,3
"	5 Fe(II)	Fe(CN) <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,225	1,93	-24,7
"	100 La(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,300	2,6	0
"	6 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,260	2,23	-13,3
"	100 Mn(II)	MnSO <sub>4</sub>	0,270	2,30	-8,4
"	5 AEDT	Sodico	0,040	0,34	-86,4
"	6 Cl <sup>-</sup>	"	0,260	2,23	-13,3

TABLA XLV

## INTERFERENCIAS A 470 nm

Hg(II) ppm	ION EXTRAÑO ppm	SAL EMPLEADA	ABSORBANCIA	Hg(II) ENCONTRADO	%ERROR
2,6	5 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,900	7,4	100
"	100 Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,315	2,6	0
"	5 Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	0,720	5,8	100
"	5 Co(II)	CoSO <sub>4</sub>	1,900	15,22	100
"	50 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,300	2,4	-7,1
"	5 Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	1,700	13,7	100
"	5 Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1,600	12,90	100
"	100 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,245	2,1	-24,2
"	100 Ba(II)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,310	2,6	0
"	100 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,320	2,6	0
"	100 Ca(II)	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,325	2,6	0
"	50 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,240	2,0	-24,4
"	100 Mo(VI)	MoO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	0,330	2,6	0
"	100 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,323	2,6	0
"	50 As(III)	AsO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub>	0,170	1,4	-47,7
"	5 Fe(II)	Fe(CN) <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,230	1,9	-28,1
"	100 La(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,320	2,6	0
"	6 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,265	2,2	-13,3
"	100 Mn(II)	MnSO <sub>4</sub>	0,290	2,3	-9,4
"	5 AEDT	Sodico	0,040	0,3	-87,1
"	6 Cl <sup>-</sup>	"	0,270	2,2	-13,3



## CAPITULO VI

DETERMINACION FOTOMETRICA DE  
CINC Y CADMIO CON LA 3-OH-PAA

VI.1. ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL  
Zn(II) Y LA 3-OH-PAA

Al mezclar disoluciones diluidas de Zn(II) con 3-OH-PAA se observa la formación de disoluciones de color naranja. Los espectros de absorción de las muestras con 5,8 ppm de Zn(II), 10 ml de 3-OH-PAA al 0,05 % en DMF, a distintos pH, preparados en matraces de 25 ml, enrasados con etanol : agua (2:1) y medidos a la media hora frente a blancos idénticos sin catión se encuentran en la Figura XLIII . Se observa que el máximo de absorción se desplaza batocromicamente al aumentar el pH. Esto es debido a que el reactivo sufre un desplazamiento de la misma magnitud ( líneas punteadas correspondientes a la absorción de la disolución blanco frente al disolvente ).

VI.1.1. INESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES COLOREADAS

Desde el primer momento se comprobó que la absorbancia de la disolución del complejo Zn(II) - 3-OH-PAA en medio alcalino aumentaba de manera anormal. En la Grafica XLIV se representa la variación de la absorbancia frente al tiempo, de distintas muestras de 1,7 ppm de Zn(II), preparadas en matraces

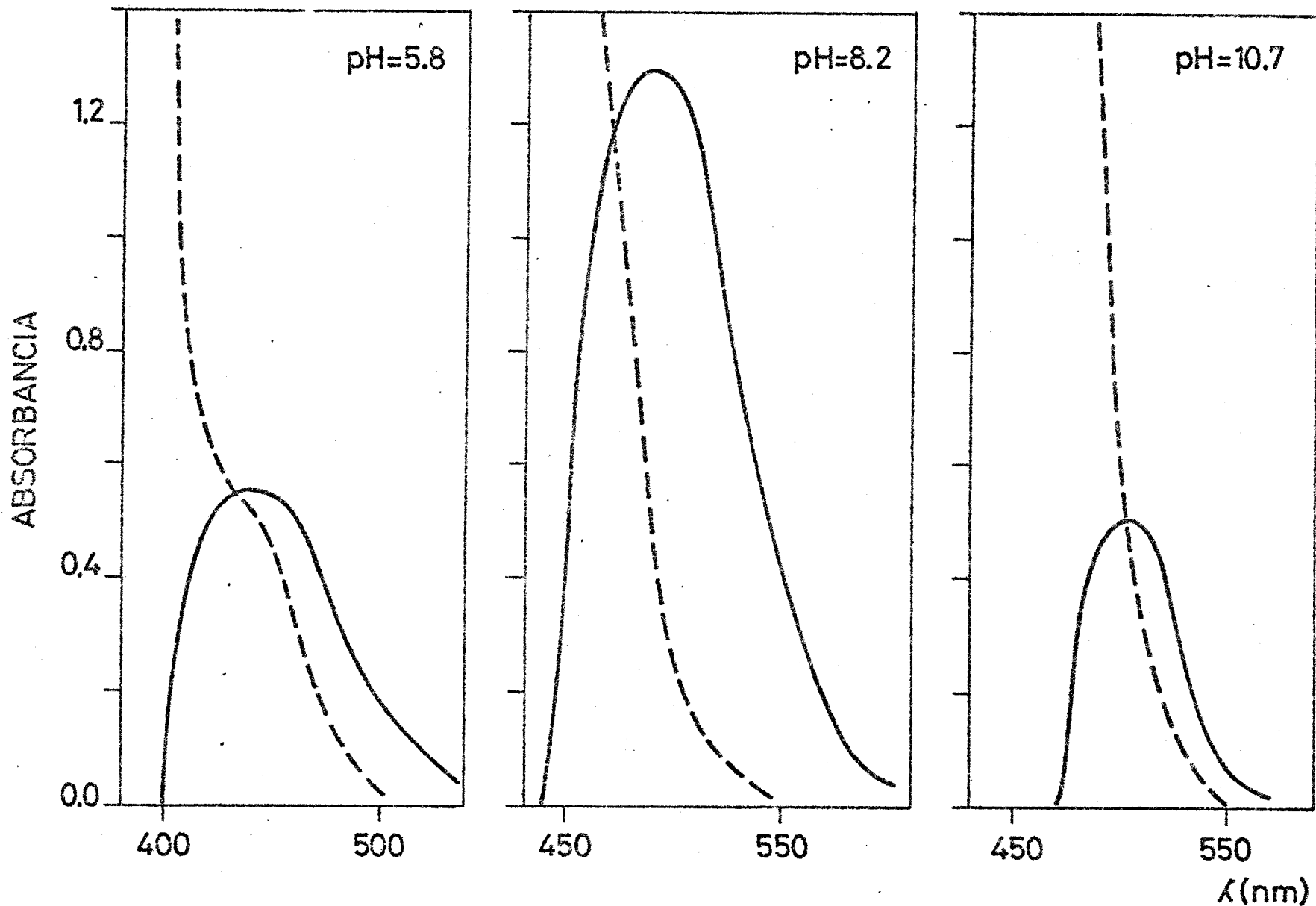


Figura XLIII.- Espectro de absorción del complejo Zn(II)-3-OH-PAA en medio acuoso a distintos pH.

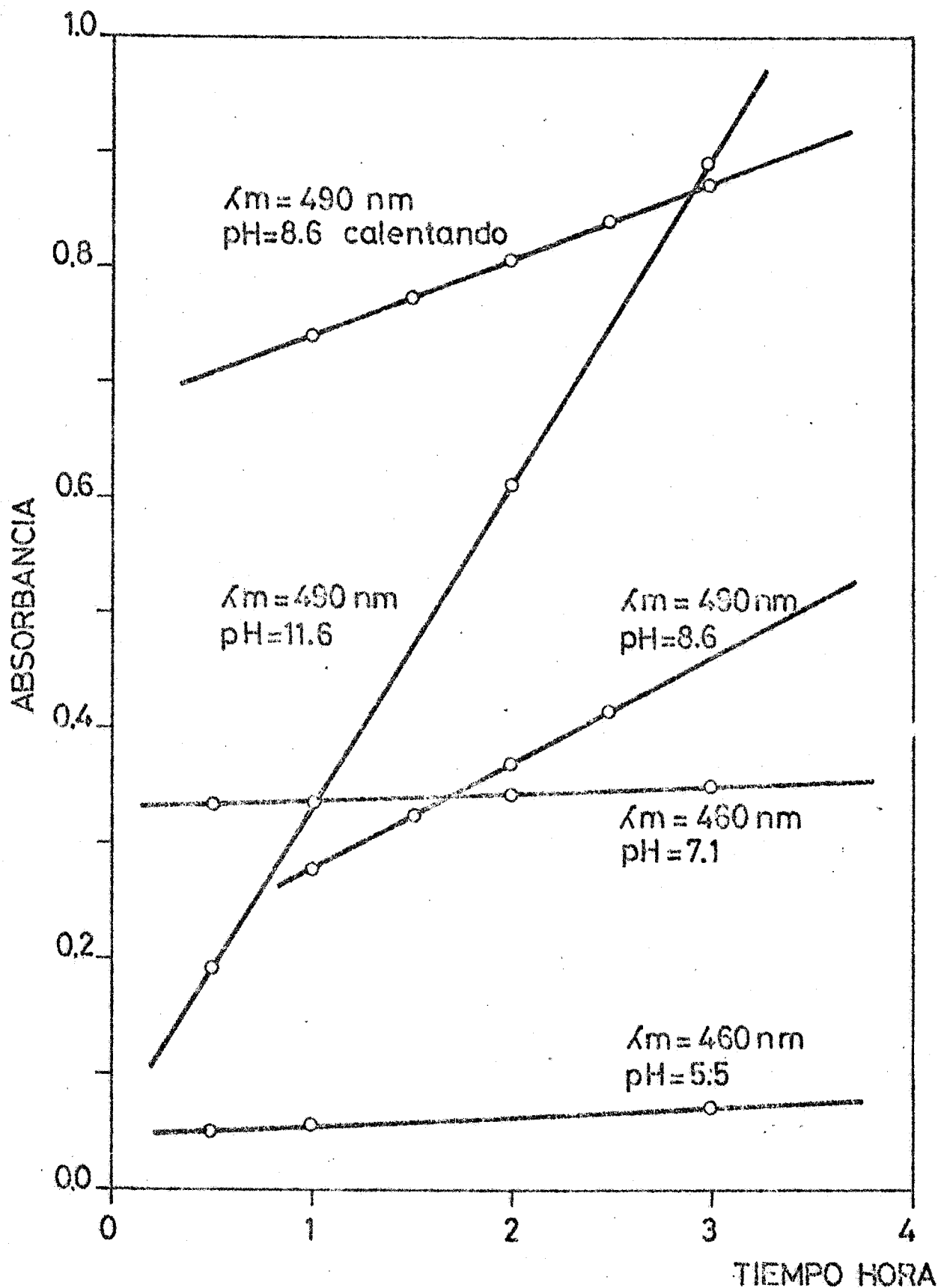


Figura XLIV.- Inestabilidad de las disoluciones coloreadas del complejo Zn(II)-3-OH-PAA a distintas condiciones experimentales.

de 25 ml con la misma técnica anterior a distintos pH ( 5,5 , 7,2 , 8,6 y 11,6 ). Algunas muestras se han sometido a un calentamiento previo con objeto de estudiar la influencia de la temperatura.

Las conclusiones más importantes de este estudio son :

- 1º). A  $\text{pH} \leq 7$  la absorbancia permanece estable con el tiempo.
- 2º). A  $\text{pH} > 7$  se detecta el aumento de la absorbancia con el tiempo. Se observa una relación directa absorbancia-tiempo (  $A = RT$  ). La pendiente de las rectas obtenidas depende del pH y aumenta con el mismo.
- 3º). El calentamiento previo de las muestras origina valores muy altos de la absorbancia, pero la pendiente de las rectas permanece.

Teniendo en cuenta que los valores de la absorptividad molar calculada a partir de estos datos para el complejo  $\text{Zn(II)} - 3\text{-OH-PAA}$  son superiores a  $10^5$ , nos indica la imposibilidad teórica de que se trate de una reacción de formación de complejos.

Algo parecido ocurriría al estudiar el sistema  $\text{Cu(II)} - 3\text{-OH-PAA} - \text{ácido ascórbico}$ .

Estos datos nos inducen a pensar la existencia de una acción catalítica de los iones metálicos cobre y cinc que originan la descomposición de la 3-OH-PAA hacia un producto que tiene una mayor absorptividad. Esto se reafirma si se tiene presente la relación directa absorbancia - tiempo, la influencia positiva de la temperatura, la dependencia de la pendiente de la recta con el pH y que el reactivo absorbe fuertemente en esta zona.

#### VI.1.2. INFLUENCIA DEL pH

En matraces de 25 ml se ponen : 42 gammas de Zn(II) ( 1,7 ppm ), 10 ml de 3-OH-PAA al 0,05 % en DMF y volúmenes variables de HCl y NaOH de diferentes concentraciones para obtener el valor de pH deseado y se enrasa con etanol : agua (2:1).

Se miden las muestras a intervalos regulares de tiempo, a varias longitudes de onda. Debido a la inestabilidad ya explicada, se representa en la Figura XLV solo los datos relativos a las medidas efectuadas al cabo de media hora de preparadas, a 490 nm.

Se observa la existencia de dos zonas en que la absorbancia es estable con el pH. ( 7,6 a 9,1 y 9,2 a 13,5 ).

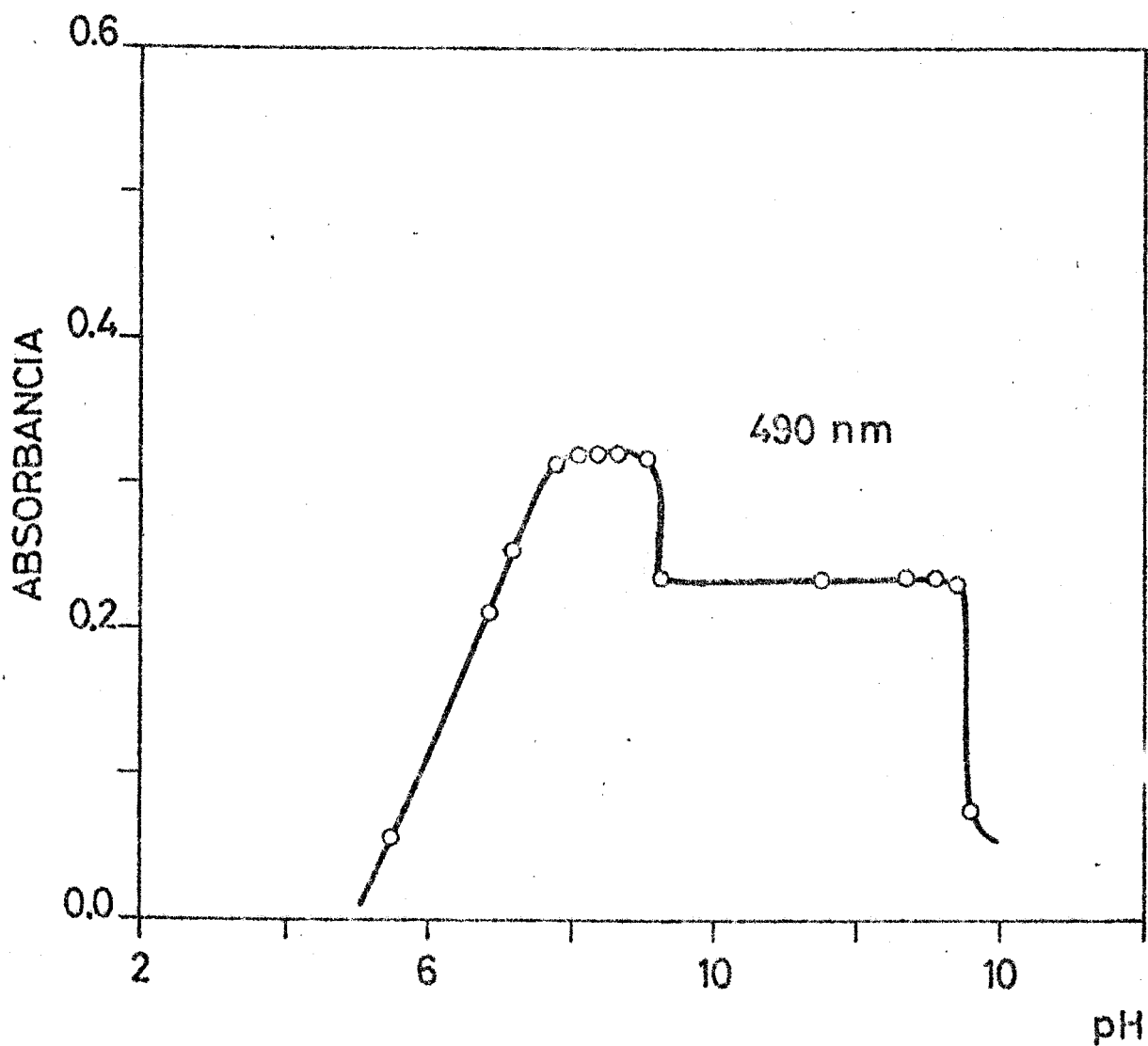


Figura XLV.- Influencia del pH en la formación del complejo  $Zn(II)$ -3-OH-PAA en medio homogéneo.

### VI.1.3. EXTRACCION DEL COMPLEJO

Se han ensayado numerosos disolventes orgánicos ( alcohol bencilico, alcohol amilico, cloroformo, nitrobenzeno, iso-butyl-metil-cetona, fosfato de tributilo, alcohol butilico, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, clorobenceno ) para la extracción del Zn(II) en medio acuoso. De todos ellos, solo el alcohol bencilico parece satisfactorio.

Una vez elegido el disolvente organico, se disuelve en el la acina al 0,05 % y se realiza la extracción del Zn(II) a distintos pH.

Tecnica .- En ampollas de decantación de 50 ml se ponen 82 gammas de Zn(II), 3 g de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y volúmenes variables de HCl y NaOH de diferentes concentraciones, completandose la fase acuosa hasta 10 ml con agua destilada. Se extrae con 10 ml de alcohol bencilico que lleva disuelta la 3-OH-PAA al 0,05 %, agitando vigorosamente durante dos minutos. Se deja reposar hasta que la separación de las fases sea completa y se decanta la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. La absorbancia de las



muestras se mide a 450 y 460 nm, frente a blancos preparados de forma analoga pero sin catión, a la media hora de preparadas.

De los resultados obtenidos se deduce que la zona en que la absorbancia permanece constante con el pH es muy estrecha (  $\text{pH} = 6,22 \pm 0,03$  ); en esta zona de pH la 3-OH-PAA tiene los nitrogenos piridinicos sin protonizar y los grupos hidroxilos sin desprotonizar. A pH más alcalino el complejo se reparte quedando ambas fases coloreadas. A pH muy alcalino no tiene lugar la extracción del complejo.

#### VI.1.4. ESTEQUIOMETRIA

Se aplica el metodo de las Variaciones Continuas para establecer la relación  $\text{Zn(II)} / \text{ligando}$  en el complejo. Existen dos zonas de pH perfectamente delimitadas de ahí que este estudio se realiza a pH 8,2 y 10,8.

Tecnica .- En matraces de 25 ml se ponen volúmenes variables de disolución  $6,3 \cdot 10^{-4}$  M de  $\text{Zn(II)}$  y 3-OH-PAA / DMF, de tal manera que la suma de ambos volúmenes sea constante e igual a doce en todas las muestras. Asimismo se mantiene constante el volumen de DMF. (11 ml ). Se ajusta el pH a los valores anteriormente indicados con NaOH 0,01 M ,

se enrasa con etanol : agua ( 2: 1 ). La absorbancia de las muestras se mide a 490 y 500 nm, frente a blancos correspondientes, a la media hora de preparadas.

Los datos obtenidos se representan en la Figura XLVI . Se observa la formación de dos complejos : uno de composición 1 : 1 ( Zn(II) / ligando ) a pH = 8,2 y otro de composición estequiometrica 1:2 a pH más alcalino. La formación del complejo 1:2 se detecta a ambos pH.

#### VI.1.5. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

De todo lo expuesto hasta aquí se deduce que existen solo dos condiciones favorables para el desarrollo del complejo con fines fotometricos.

- a) En medio homogéneo, a pH = 7, donde la absorbancia es máxima y constante con el tiempo.
- b) La extracción en alcohol bencílico a un pH muy delimitado  $6,22 \pm 0,03$  .

En ambos casos se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer, preparando una serie de muestras con las técnicas descritas, variando la concentración de Zn(II). Figura XLVII  
En medio homogéneo se cumple entre 0,2 y 3 ppm y la absortivi-

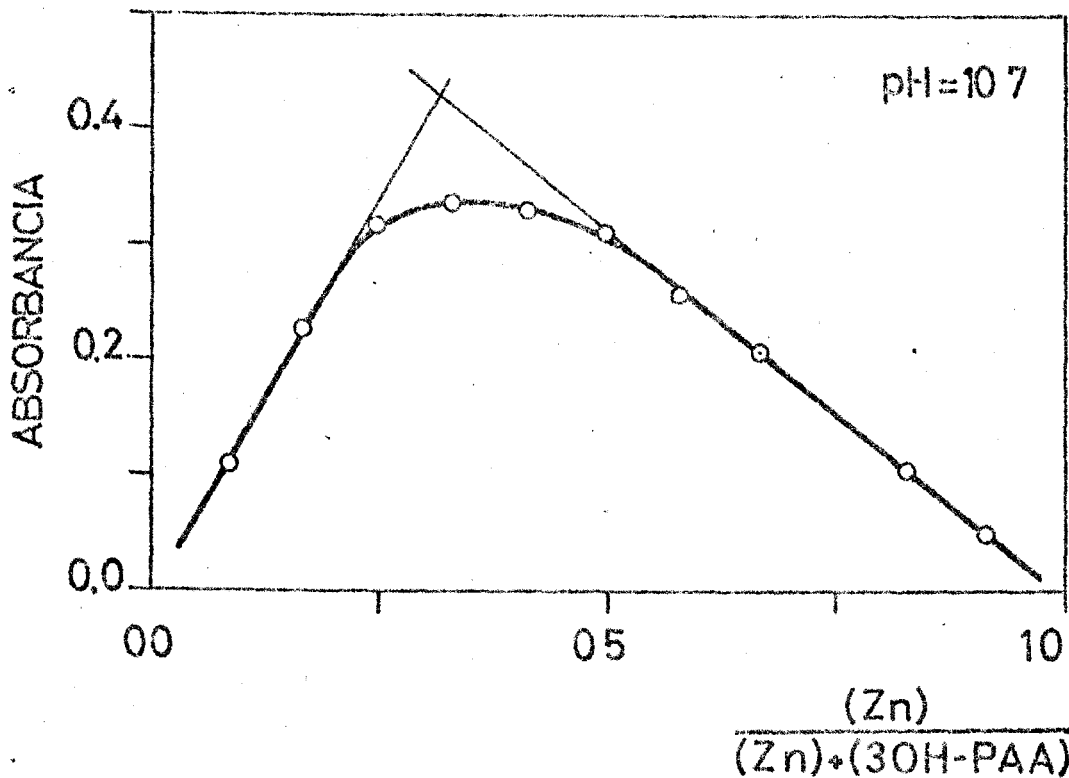
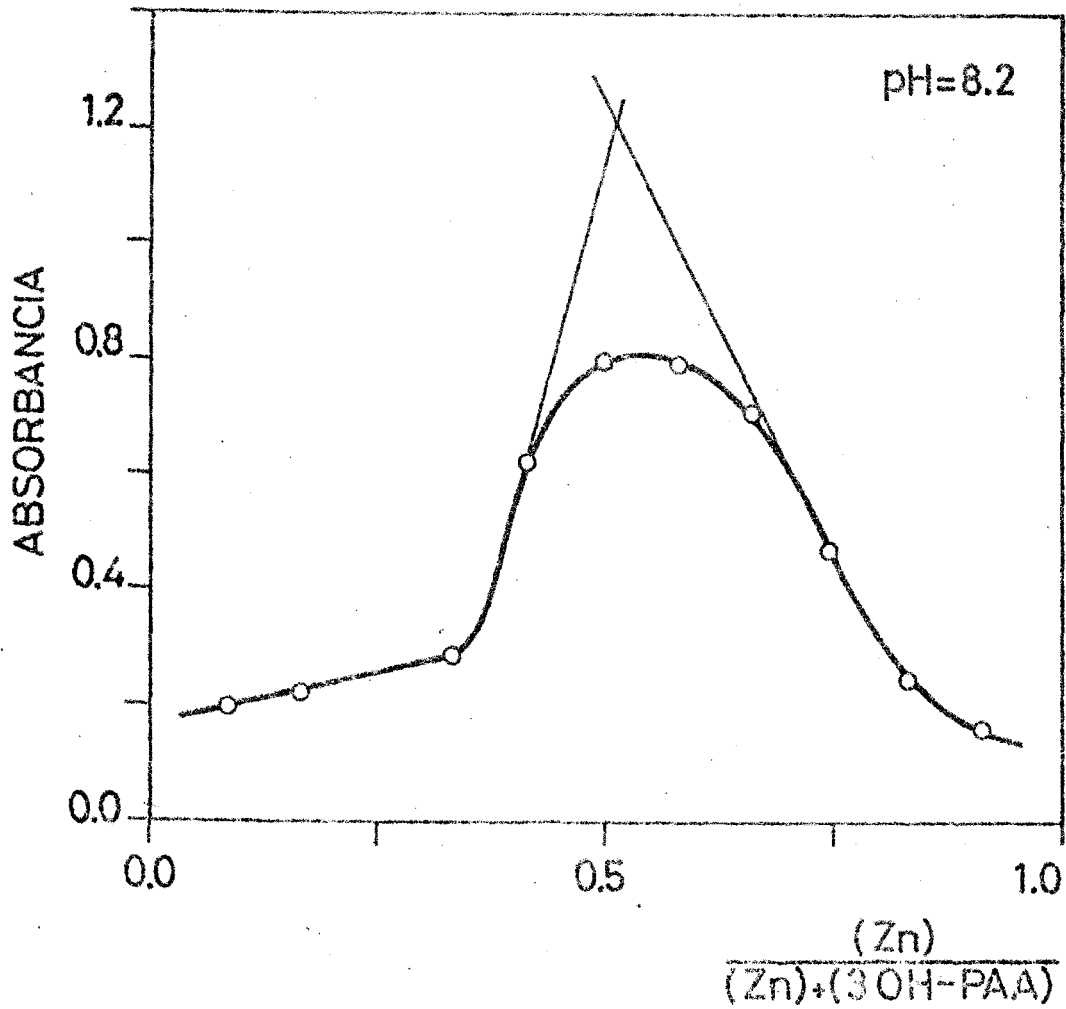


Figura XLVI.- Estequiometría del complejo en disolución.

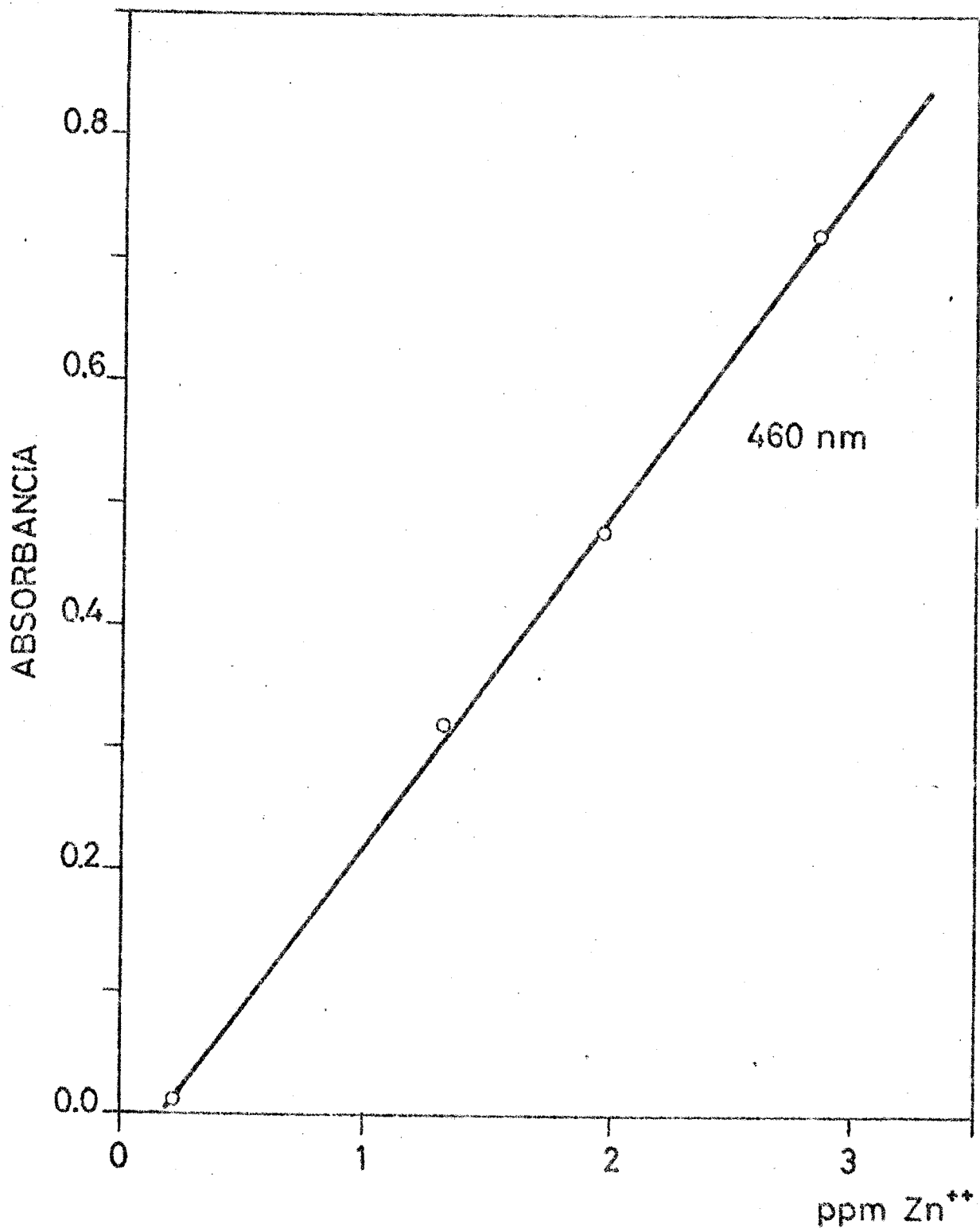


Figura XLVII.- Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Zn(II)-3-OH-PAA en medio acuoso a pH = 7.

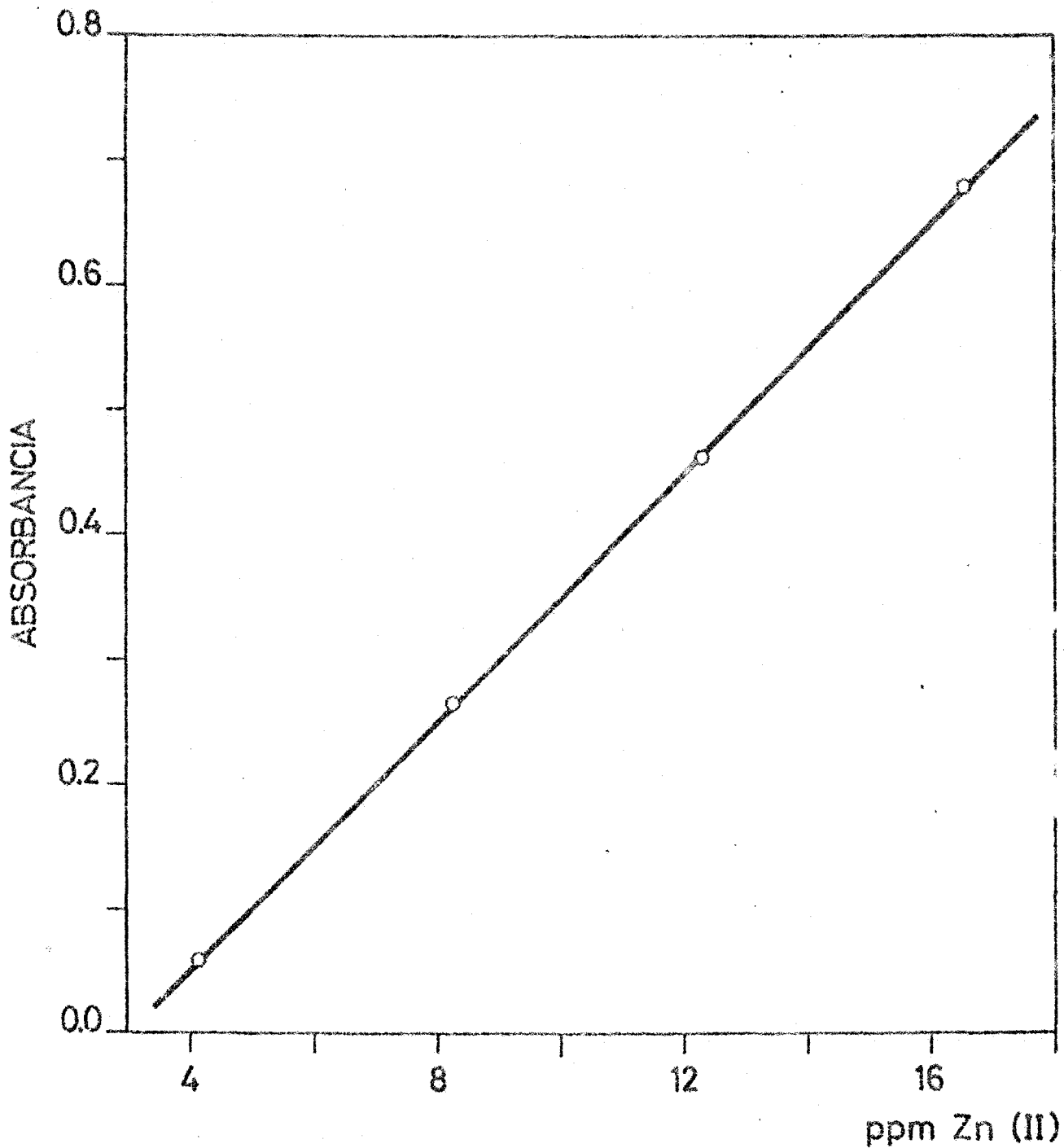


Figura XLVII.- Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Zn(II)-3-OH-PAA en medio orgánico a pH = 6,2

dad molar es  $= 17.120 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . En la extracción se cumple entre 4,0 y 17 ppm de Zn(II) y la absorptividad molar es de  $= 3.200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

La sensibilidad del método es muy favorable en medio homogéneo y decreciente con la técnica de la extracción.

## VI.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE EL Cd(II) Y LA 3-OH-PAA

Al mezclar disoluciones diluidas de Cd(II) con 3-OH-PAA en medio homogéneo se observa al igual que en el caso del Zn(II) el desarrollo inmediato de una coloración naranja, cuya intensidad va disminuyendo lentamente con el tiempo, siendo esta descomposición más apreciable en medio alcalino que en medio ácido.

Debido a esta inestabilidad que presentaban las disoluciones en medio homogéneo, se procedió al estudio de la extracción del complejo, con el fin de comprobar la influencia de la constante dieléctrica del medio sobre la inestabilidad de dichas disoluciones. De los disolventes orgánicos ensayados (descritos en el apartado V.2.1.), la extracción del complejo solo se realiza al usar alcohol bencílico y esta extracción es

más favorable (al igual que en el caso del Zn(II) y Hg(II) ) cuando la 3-OH-PAA está disuelta en dicho disolvente. Inmediatamente se observó que la extracción con alcohol bencílico favorecía la estabilidad de las muestras, permaneciendo estas prácticamente inalteradas por lo menos durante tres horas.

Los espectros de absorción de muestras con 6,2 ppm de Cd(II), 10 ml de reactivo al 0,05 % en DMF, a distintos pH, preparadas en matraces de 25 ml , enrasados con etanol : agua (2:1) y medidos a la media hora de preparadas las muestras, frente a blancos idénticos pero sin catión, se encuentran en la Figura XLVIII. Se observa un desplazamiento batocromico del máximo de absorción al aumentar el pH, que como ya se ha descrito en el apartado VI.1. , es debido a que el espectro del reactivo sufre un desplazamiento de la misma magnitud.

Los espectros de absorción de las muestras en medio orgánico son semejantes a los obtenidos en medio acuoso, presentando análogamente el máximo de absorción el desplazamiento anteriormente citado al aumentar el pH.

#### VI.2.2. CARACTERÍSTICAS DEL COMPLEJO Cd(II)-3-OH-PAA EN MEDIO

##### ACUOSO

La zona óptima de pH para el desarrollo del complejo se ha establecido empíricamente, preparando una serie de muestras con la técnica siguiente : En matraces de 25 ml se po-

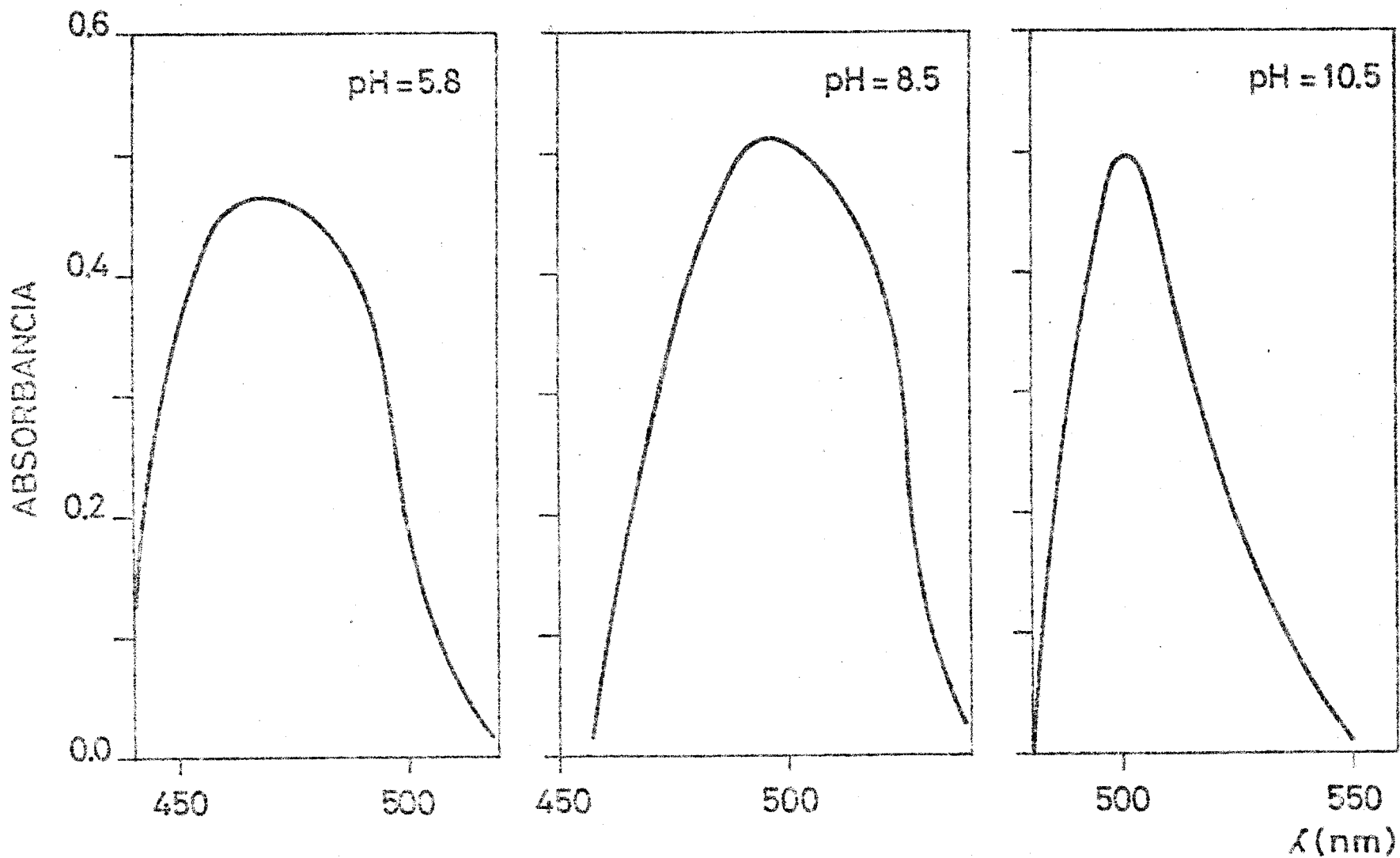


Figura XLVIII.- Espectros de absorción del complejo Cd(II) - 3-OH-PAA en medio acuoso a distintos pH.



6,2 ppm de Cd(II), 10 ml de reactivo al 0,05 % en DMF y cantidades variables de NaOH y HCl de concentración 0,01 M. Se enrasan con una mezcla etanol : agua (2:1). La absorbancia se mide a la hora de preparadas las muestras, frente a blancos correspondientes. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XLVI, de ellos se deduce que existe una estrechísima zona de pH en la cual la absorción del complejo es máxima, comprendida entre  $\text{pH} = 8,9$  y  $\text{pH} = 9,2$ . Esto es un serio inconveniente para la determinación fotométrica de cadmio.

Empíricamente se ha determinado la cantidad óptima de reactivo, preparando una serie de muestras iguales con 8,3 ppm de Cd(II) y cantidades crecientes de 3-OH-PAA, se observa que un exceso de 3-OH-PAA favorece siempre el desarrollo del color, incluso en una proporción molar 1:5. Se trata pues de un complejo poco estable.

Se ha determinado la estequiometría del complejo en disolución, mediante los métodos de las Variaciones Continuas y de la Razón Molar. En la Figura XLIX se encuentran los resultados obtenidos, de ellos se deduce que la relación estequiométrica Cd(II) : 3-OH-PAA es 1:1. Además, se observa cualitativamente que el complejo es poco estable.

TABLA XLVI

## INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH	ABSORBANCIA		
	490 nm	500 nm	510 nm
6,5	0,400	0,410	0,375
7,8	0,500	0,510	0,475
8,4	0,615	0,600	0,560
8,6	0,630	0,640	0,595
8,9	0,750	0,710	0,590
9,1	0,750	0,715	0,580
9,2	0,750	0,715	0,580
9,4	0,610	0,610	0,470
10,5	-	0,500	0,400

TABLA XLVII

## TIEMPO OPTIMO DE AGITACION

Tiempo ( minutos )	ABSORBANCIA 460-70 nm
1	0,490
3	0,500
5	0,500
10	0,490

TABLA XLVIII

## CANTIDAD OPTIMA DE AGENTE SALINO

gre de perclorato sodico añadidos	ABSORBANCIA 460 - 470 nm
0,05	0,500
0,2	0,510
0,3	0,510
1,0	0,490

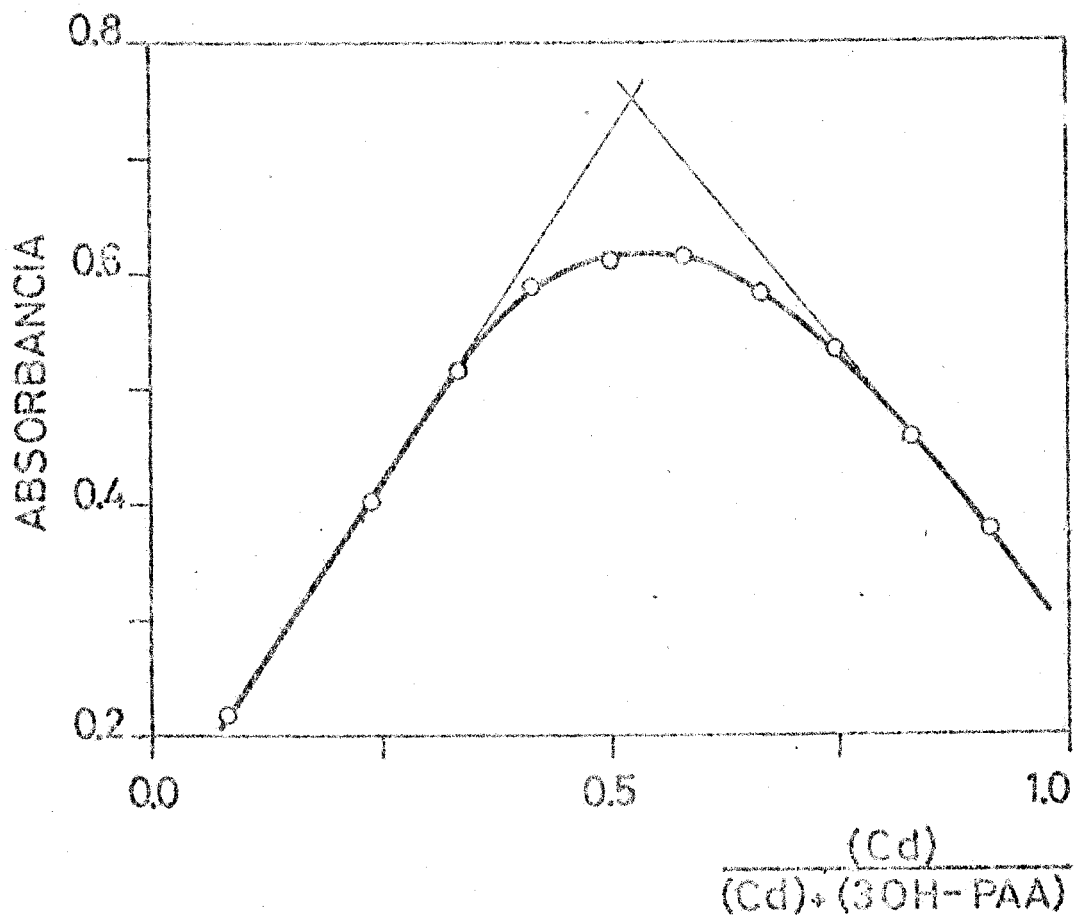
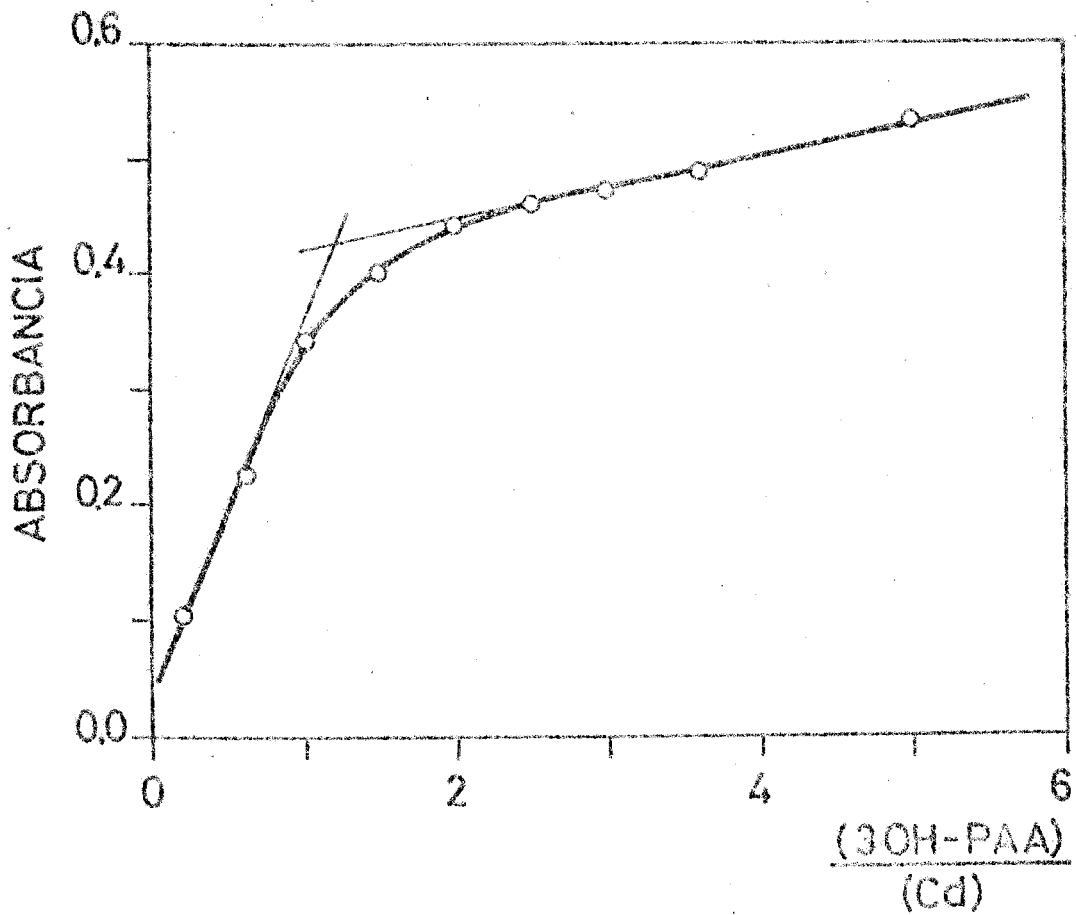


Figure XLIX .- Estequiometria del complejo en disolución.

La ley de Beer se cumple entre 1 y 4 ppm de Cd(II) aproximadamente. Para comprobar la linealidad absorbancia-concentración se han preparado una serie de muestras con un gran exceso de 3-OH-PAA y cantidades crecientes de Cd(II) a pH = 7,2. Los resultados de la medida de la absorbancia a 460-70 nm se encuentran en la Figura 1.

La absorptividad molar calculada estadísticamente a partir de los datos anteriores resulta ser

$$\epsilon = 29.673 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

### VI.2.3. EXTRACCIÓN DEL COMPLEJO Cd(II) - 3-OH-PAA

De los numerosos disolventes ensayados solo el alcohol bencílico realiza la extracción y esta es mas favorable cuando la 3-OH-PAA está disuelta en dicho disolvente.

Se han estudiado las condiciones optimas para la extracción del complejo, para ello, se han establecido la zona optima de pH, tiempo optimo de agitación, cantidad de agente salino.

Para determinar la zona optima de pH, se han preparado numerosas muestras, En embudos de decantación de 50 ml se añaden la disolución que contiene trazas de Cd(II) (31 g/ml 0,2 g de perclorato sódico y volúmenes variables de HCl y NaOH de diferentes concentraciones, completandose la fase acuosa has-

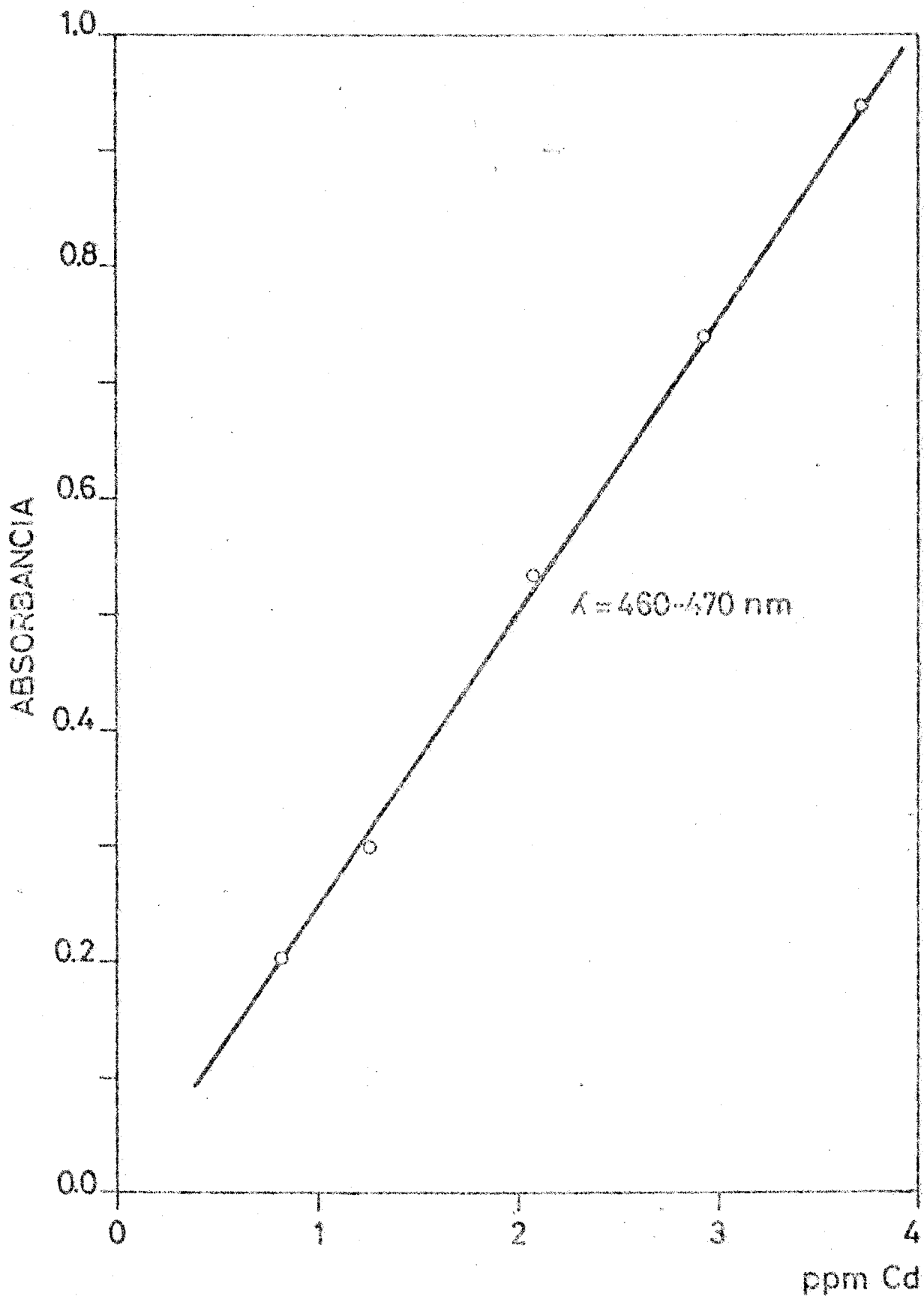


Figura L.- Ley de Beer del complejo Cd(II)-3-OH-PAA en medio acuoso.

ta 10 ml con agua destilada. Se extrae con 10 ml de alcohol bencílico que lleva disuelta la 3-OH-PAA al 0,05 %, agitando vigorosamente durante dos minutos. Se deja reposar y se decanta la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro. La absorbancia de las muestras se miden a 460-70 nm, frente a blancos preparados de forma análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura LI, de la observación de estos datos se deduce que la zona óptima de pH es muy estrecha, comprendida entre 7,1 y 7,3. En el estudio que sigue para conseguir este pH se utiliza la mezcla reguladora  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / NaOH de pH = 7,2.

Empíricamente se comprueba la influencia del tiempo de agitación en la extracción del complejo Cd(II) - 3-OH-PAA, (Tabla XLVII ), observándose que la absorbancia a 460-70 nm permanece constante tanto si se agitan las muestras durante 1 minuto como 10 minutos.

Para establecer la cantidad óptima de agente salino se preparan una serie de muestras, con la técnica descrita anteriormente, pero variando la cantidad de perclorato sódico desde 0,05 a 1 g. Se observa (Tabla XLVIII ), que la absorbancia es máxima y constante empleando de 0,05 a 0,8 g de perclorato sódico.

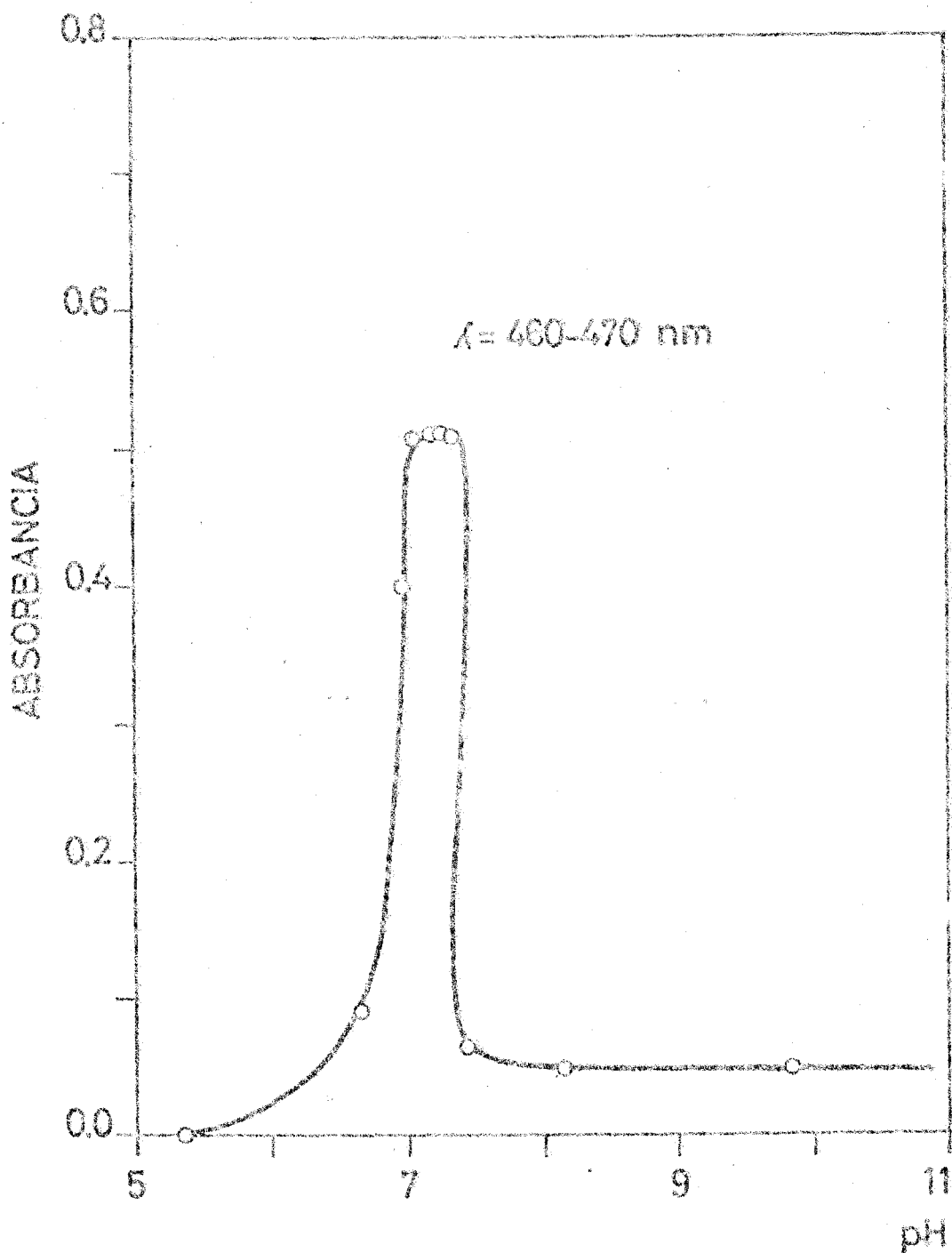


Figura LI.- Influencia del pH en la extracción del complejo Cd(II) - 3-OH-PAA.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de operación para la extracción del complejo Cd(II) - 3-OH-PAA, se propone trabajar a pH = 7,2, agitar las muestras durante dos minutos y añadir a las muestras 0,2 g de perclorato sódico.

#### VI.2.4. LEY DE BEER. ABSORTIVIDAD MOLAR

Se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de concentraciones de Cd(II) desde 0,4 a 5,5 aproximadamente, a las longitudes de onda citadas. En la Figura III se representan los resultados obtenidos.

De los valores de la Grafica anterior se calcula la absortividad molar, por el metodo habitual descrito en capitulos anteriores. El valor encontrado es

$$\epsilon = 22.480 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

#### VI.2.5. Precisión y seguridad del metodo

El metodo es reproducible con un error del 1,17 %, valor que se encuentra dentro del admitido en fotometrias.

La zona de minimo error, calculada a partir del Grafico de Ringbon está comprendida entre 1 y 4 ppm de Cd(II), aproximadamente.



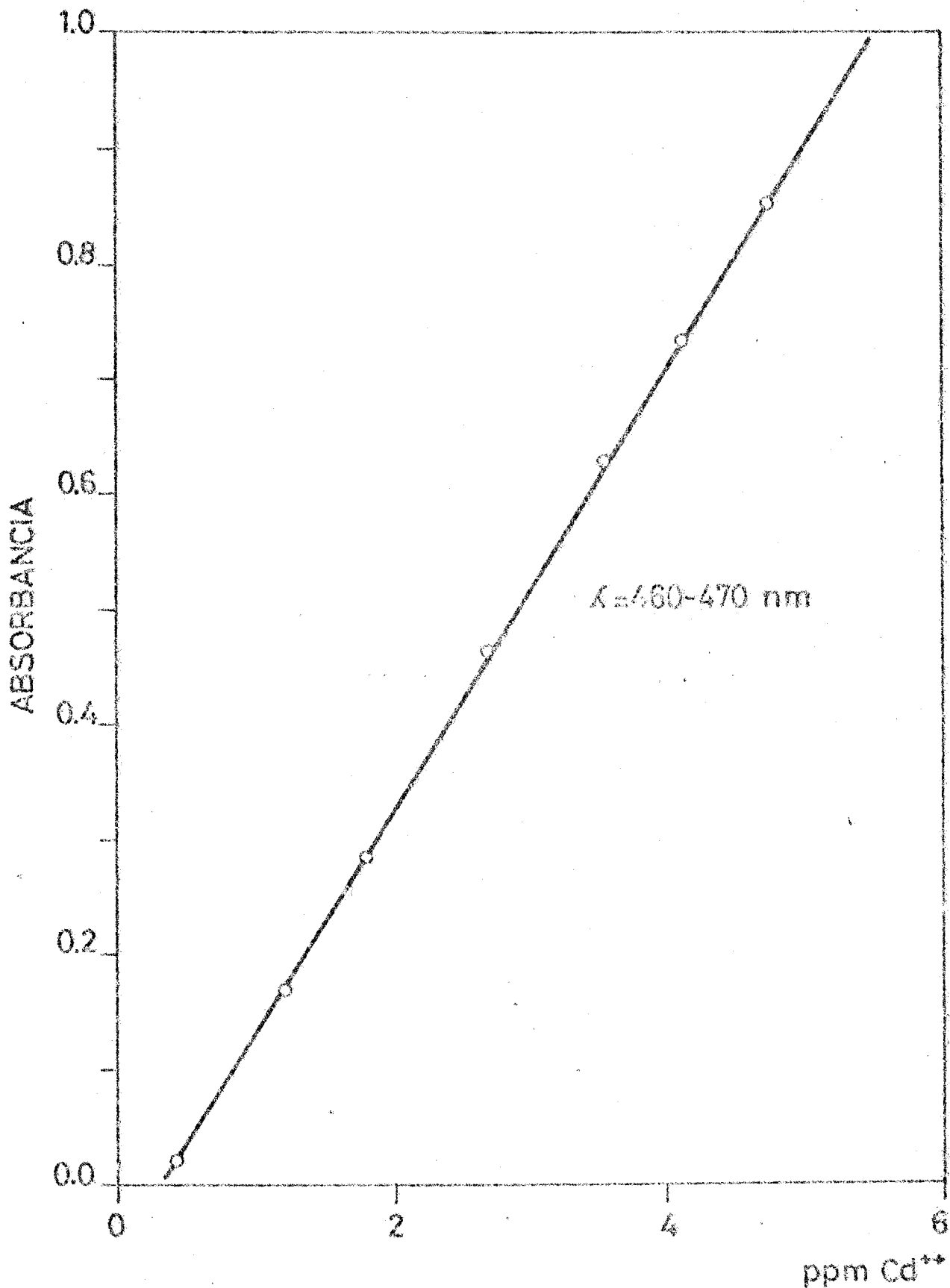


Figura LII.- Ley de Beer del complejo Cd(II) - 3-OH-PAA en medio organico.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

- 1.- En este trabajo se han estudiado las posibilidades analíticas de la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído (3-OH-PAA), como agente formador de quelatos metálicos, en vistas a la determinación fotométrica de trazas de iones metálicos. Se trata de un estudio completamente original, ya que se describen por primera vez la síntesis y propiedades de este ligando. Con fines comparativos, se han aislado y estudiado las acinas del salicilaldehído (SAA) y del picolinaldehído (PAA).
- 2.- A partir del 3-hidroxi-piridin-2-metanol, se ha aislado el 3-hidroxi-picolinaldehído, mediante una oxidación controlada con manganeso en medio ácido. De este aldehído se ha obtenido la correspondiente acina por el procedimiento general descrito. De igual forma se han aislado las acinas del salicilaldehído y picolinaldehído. La pureza de los tres compuestos se ha contrastado mediante el análisis elemental.
- 3.- Se estudian los caracteres espectrales ( I.R., U.V. en medio orgánico y acuoso a distintos pH ) de la nueva acina 3-OH-PAA siempre de forma comparativa con la SAA y PAA, para la interpretación de los mismos.

- 4.- Se ha comprobado la existencia de enlaces de hidrogeno intramoleculares entre el oxigeno y un nitrogeno acinico en la 3-OH-PAA y SAA. No aparece en el espectro I.R., la banda característica del grupo -OH. Al formarse las dos estructuras ciclicas disminuye paradójicamente la solubilidad de estos compuestos respecto a la PAA y BAA, que no poseen los centros de hidratación (-OH).
  
- 5.- Por un procedimiento puesto a punto en nuestro Departamento, se han determinado las constantes de ionización de las tres acinas. La 3-OH-PAA tiene dos pK a 3,92 y 7,97, correspondientes a los nitrogenuos piridinicos y grupos hidroxilos, respectivamente. La SAA solo presenta un pK a 9,63, que corresponde a los -OH. En cambio la PAA presenta un pK a 4,6 que corresponde a la protonización del nitrogeno piridinico.
  
- 6.- Se ha ensayado de forma cualitativa y cuantitativa la reacción con 36 iones metalicos, de los tres ligandos citados a distintos pH. La 3-OH-PAA, presenta una amplisima reaccionabilidad en contraste con la SAA y PAA; origina precipitados coloreados con plata y mercurio y disoluciones intensamente coloreadas con niquel, cobalto, hierro, cobre, manganeso, cinc, paladio, cadmio, mercurio, etc. En cambio es

muy limitado el campo de aplicación de la SAA y de la PAA. La presencia conjunta de los nitrogénos piridínicos y los grupos hidroxilos parece decisiva en su capacidad de formación de quelatos.

- 7.- Se han estudiados detalladamente las reacciones de la 3-OH-PAA con Co(II), Ni(II), Cu(I), Hg(II), Zn(II) y Cd(II), estableciéndose diversos métodos fotométricos de análisis de estos cationes. En todos los casos se estudia la influencia del pH sobre las reacciones, la estabilidad, cantidad óptima de reactivo, comprobación del cumplimiento de la ley de Beer y del intervalo en que se cumple, cálculo de las absorptividades molares a distintas longitudes de onda, efectuándose luego un estudio estadístico para determinar el error cometido en una serie de muestras iguales preparadas independientemente. Se averigua la fórmula estequiométrica por el método de las Variaciones Continuas y ( $\delta$ ) de la Razón Molar, calculándose la constante de disociación aparente en algunos casos. En todas las fotometrías establecidas se estudian las interferencias de los aniones y cationes más frecuentes.
- 8.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Co(II) con la 3-OH-PAA, lo que exige un estudio previo de las características del complejo en disolución. La estequiometría del

complejo violáceo formado ( $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$  y "hombro" a  $570 \text{ nm}$ ) resultó ser 1:3 (ión metálico : ligando), siendo esta configuración forzada la responsable de la lenta formación del complejo y de la influencia positiva de la temperatura. El valor encontrado para la constante aparente de formación es de  $1,7 \cdot 10^{16}$ . Solo se ha logrado la extracción del complejo en alcohol bencílico.

9.- Se han establecido las condiciones óptimas de operación en la determinación fotométrica de  $\text{Co(II)}$ : zona de pH (4,3 - 4,6), cantidad óptima de reactivo, tiempo óptimo de calentamiento, temperatura óptima, etc. La ley de Beer se cumple entre 0,2 y 1,6 ppm de  $\text{Co(II)}$ , a las longitudes de onda estudiadas (545 y 570 nm). Los valores de la absorptividad molar encontrada son  $\epsilon_{545} = 30.400$  y  $\epsilon_{570} = 26.600$ . La zona de mínimo error está comprendida entre 0,3 y 1,6 ppm de  $\text{Co(II)}$ . El error del método es de 0,52 % a 545 nm y del 0,48 % a 570 nm. Las interferencias no son muy numerosas.

10.- Se han investigado las reacciones que forma el  $\text{Co(II)}$  con la SAA y con la PAA. Se determinan las condiciones óptimas de operación y se efectúa un estudio comparativo con la reacción formada por el  $\text{Co(II)}$  y la 3-OH-PAA. Se trata de complejos muy distintos. El ión  $\text{Co(II)}$  origina con la SAA

un complejo soluble de color amarillo-naranja ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ ) de relación estequiometrica ión metalico : ligando, 1:1; mientras que el complejo formado con la PAA ( $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ ) es 1:2. De este estudio comparativo se deduce que la determinación fotometrica de cobalto con la 3-OH-PAA es la más favorable : por su longitud de onda de maxima absorción, por el medio debilmente ácido en que se desarrolla la reacción y por su mayor sensibilidad. Así pues se propone la determinación fotometrica de trazas de Co(II) con la 3-OH-PAA.

- 11.- El níquel forme con la 3-OH-PAA un complejo de color naranja-rojizo ( $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ ) cuya zona optima de pH esta comprendida entre 5,9 y 6,7. En el metodo fotometrico propuesto se calientan las muestras a  $100^{\circ} \text{C}$  durante 15 minutos, para conseguir la estabilidad y la maxima absorbancia de las disoluciones coloreadas. La ley de Beer se cumple entre 0,1 y 1,2 ppm de Ni(II). El valor de la absortividad molar es  $\epsilon_{480} = 42.000$ . La composición estequiometrica es 1:3, ión metalico : ligando. La zona de minimo error esta comprendida entre 0,4 y 1 ppm de Ni(II). El error del metodo es del 0,3 %. Se ha determinado las interferencias de numerosos iones.

12.- Se han determinado mezclas de trazas de cobalto y níquel mediante la preparación de una única muestra y midiendo las absorbancias a las longitudes de onda de máxima absorción de cada complejo, estableciéndose el correspondiente sistema de ecuaciones. Previamente se ha comprobado la aditividad de las absorbancias y se han calculado las absorptividades molares de los dos complejos a las dos longitudes de onda. Los resultados obtenidos son altamente satisfactorios pudiéndose determinar cobalto y níquel desde la proporción 1 : 10 a 10 : 1 y viceversa.

13.- La 3-OH-PAA reacciona con el ión cuproso originando disoluciones amarillas-naranjas, con un máximo de absorción 500 nm. En medio homogéneo el reactivo actúa como reductor previo en medio básico. La zona óptima de pH para el máximo desarrollo del color está comprendida entre 7,3 y 8. La relación estequiométrica encontrada entre el cobre y la 3-OH-PAA es 1:2. La ley de Beer se cumple entre 0,2 y 3,2 ppm del ión metálico. La absorptividad molar a 500 nm es 21.200. El error del método es del 0,66 % y la zona de mínimo error está comprendida entre 0,6 y 1,7 ppm de Cu(I).

14.- Se han ensayado numerosos disolventes organicos para extraer el Cu(I) de la disolución acuosa, siendo el nitrobenzeno el extractante más adecuado, previa disolución de la acina en dicho disolvente. La presencia de un reductor es imprescindible en la extracción. Se elige el ácido ascorbico, del que se detemina su cantidad optima. La presencia de perclorato sodico es necesaria para que la extracción sea completa. Una vez fijadas las condiciones optimas de operación, se comprueba el cumplimiento de la ley de beer. La absortividad molar calculada es notoriamente inferior a la encontrada en medio acuoso. El error del metodo es el 0,5 %. La zona de minimo error esta comprendida entre 3 y 9 ppm de Cu(I). Las interferencias son escasas debido al medio ácido en que se trabaja.

15.- El Hg(II) forma con la 3-OH-PAA un complejo soluble de color amarillo-naranja, cuyo espectro de absorción presenta un maximo a 450-465 nm. La característica principal de esta reacción es la inestabilidad que presentan las disoluciones coloreadas, de ahí que todo el estudio realizado esté enfocado hacia el logro de una disolución estable. En medio acuoso no se consigue la estabilidad del complejo. debido a la imposibilidad de emplear un exceso de 3-OH-PAA dada la insolubilidad del ligando en este medio. De ahí que todo el estudio realizado en medio homogéneo se haga a 500 nm, longitud de onda menos favorable pero en la cual



la disminución de la absorbancia con el tiempo es menos apreciable que en el máximo de absorción. Después de un ajuste muy preciso de las variables que influyen en la reacción, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer y se calcula el valor de la absorptividad molar, siendo este  $\epsilon = 11.835$ . La zona de mínimo error está comprendida entre 5,2 y 10,3 ppm de Hg(II).

16.- Con el fin de proponer una técnica fotométrica más adecuada para la determinación de trazas de Hg(II) con la 3-OH se ensaya la extracción con numerosos disolventes orgánicos. De todos los extractantes empleados, solo el alcohol bencílico realiza la extracción, siendo esta más favorable cuando la 3-OH-PAA se encuentra disuelta en dicho extractante consiguiéndose la estabilidad de las disoluciones coloreadas. Se fijan las condiciones óptimas de operación: zona de pH, cantidad óptima de reactivo, etc, y se establece un método muy sensible para la determinación fotométrica de Hg(II).

17.- Se han estudiado las reacciones que originan los iones Zn(II) y Cd(II) con la 3-OH-PAA a fin de establecer métodos fotométricos para estos iones. El Cd(II) origina un complejo amarillo-naranja, cuya zona de pH de formación óptima está comprendida entre 8,9 y 9,2. El complejo de Cd(II) se extrae cuantitativamente en alcohol bencílico. La ley de Beer se cumple tanto en medio acuoso como en

medio organico. El Zn(II) origina tambien un complejo de color amarillo-naranja poco estable, cuya zona optima de pH esta comprendida entre 7,6 y 9,1. Solo se ha logrado la extracci6n del complejo en alcohol bencilico.

APENDICE

DISOLUCIONES REACTIVOS Y APARATOS  
UTILIZADOS EN LA PARTE EXPERIMEN-  
TAL.

## DISOLUCIONES Y REACTIVOS

- Disolución etanólica de las acinas del 3-hidroxi-picolinaldehído, salicilaldehído y picolinaldehído al 0,02 %.
- Disolución de las acinas del 3-hidroxi-picolinaldehído, salicilaldehído y picolinaldehído al 0,1 , 0,05 y 0,02 % en dimetilformamida.
- Disolución de la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído al 0,02 % en nitrobenceno.
- ‡ Disolución de la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído al 0,01, 0,05 , 0,1 , 0,15, y 0,2 % en alcohol bencílico.
- ‡ Disolución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , que contiene 5,462 gramos /litro de cobalto. Dicha concentración se determina complexométricamente con AEDT. Por dilución de esta, se prepara otra de 54,62 ppm de cobalto.
- Disolución de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , que contiene 1,999 gramos/litro de níquel. Dicha concentración se determina gravimétricamente con dimetilglioxima. Por dilución de esta se prepara otra de 13,993 ppm de níquel.

- Disolución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , que contiene 2,101 gramos / litro de cobre. Dicha concentración se determina iouometricamente, por el metodo de Haen-Low, por dilución de esta se prepara diariamente otra con 50 ppm de cobre.
- Disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , que contiene 2,1508 gramos / litro de mercurio. Esta concentración se determina por complexometria indirecta con AEDT y  $\text{Zn}(\text{II})$ . Por dilución de esta se preparan otras que contienen 130 y 65 ppm de mercurio.
- 1 Disolución de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , que contiene 5,5122 gramos / litro de cinc. La concentración se determina complexometricamente con AEDT. A partir de esta disolución se preparan otras de 82 y 55 ppm de cinc.
- Disolución de  $\text{CdSO}_4$ , que contiene 1,0307 gramos / litro de cadmio. Dicha concentración se determina complexometricamente con AEDT. Por dilución de esta, se preparan otras que contienen 20,6 y 103 ppm de cadmio.
- Disolución reguladora de  $\text{pH} = 6,6$ . Se prepara disolviendo en un litro de agua destilada 6,3 gramos de ácido bórico y 1,4 gramos de  $\text{NaOH}$ . se controla el pH en cada preparación y se ajusta en caso necesario.

- Disolución reguladora de pH = 4,8. Se prepara disolviendo 56 gramos de  $\text{NaAcO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de ácido acético glacial, llevando esta disolución a un litro con agua destilada.
- Disolución reguladora de pH = 4,5. Se prepara disolviendo 56 gramos de  $\text{NaAcO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en 30 ml de ácido acético glacial, llevando esta disolución a un litro con agua destilada.
- Disolución reguladora de pH = 3,3. Se disuelve en un litro 10,4 gramos de ftalato ácido de potasio y 3 ml de ácido clorídrico 12 N.
- Disolución reguladora de pH = 7. Se prepara mezclando 50 ml de  $\text{H}_2\text{KPO}_4$  0,2 M y 29,54 ml de  $\text{NaOH}$  0,2 M y diluyendo hasta 200 ml con agua destilada.
- Disolución reguladora de pH = 7,3. Se prepara mezclando 50 ml de  $\text{H}_2\text{KPO}_4$  0,2 M con 39 ml de  $\text{NaOH}$  0,2 M. Diluyendo con agua destilada hasta 200 ml.
- Ácido ascórbico. Carlo Erba. r.p.
- Sulfato sódico anhidro, Carlo Erba. r.p.
- 4  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Riedel.

Los demás reactivos utilizados son de pureza analítica.

## APARATOS

- Espectrofotómetro de I.R., PERKIN - ELMER 621, con red de difracción, del Departamento de Química Orgánica de Sevilla.
- Espectrofotómetro UNICAM SP 800, de registro automático, con cubetas de cuarzo de 1,0 cm de paso de luz. Zona U.V. y visible.
- Espectrofotómetro BELKMAN D.U. con cubetas de cuarzo de 1,0 cm de paso de luz. Zona U.V.
- Espectrofotómetro UNICAM SP 600, con cubetas de vidrio de 1,0 cm de paso de luz. Zona visible.
- Espectrofotómetro METROM E. 1009, para valoraciones fotométricas en la zona visible, con una célula de valoración de vidrio, de 4,0 cm de paso de luz.
- Espectrofluorímetro de U.V. y visible. PERKIN-ELMER, modelo 204, con cubetas de 1,0 cm de paso de luz. Con registro automático.
- Medidor de pH RADIOMETER P-28, con electrodos de vidrio-calomelanos.

- Medidor de pH PHILLIPS PW. 9408, con un electrodo combinado de vidrio-calomelanos.
- Microscopio con platina de Kofler, para las medidas de puntos de fusión.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) F. FEIGL. " Spot tests in organic analysis. Elsevier. P.U. (1966) pp 275.
- (2) W.J. STRATTON y D.H. BUCH. J. Amer. Chem. Soc. (1958 ), 80, 1296.  
W.J. STRATTON y D.H. BUCH. Ibid, (1958), 80, 3191.  
W.J. STRATTON y D.H. BUCH. Ibid , (1960), 82, 4834.
- (3) A. SUGIL, M. DAN, Y. INONE y H. NAKAMURA. Benzeki Koyaku, (1965), 14 (12 ), 1133-7.
- (4) M. VALCARCEL. Tesis Doctoral. Anales de la Universidad Hispalense. Serie Ciencias n<sup>o</sup> 14, 1972.
- (5) M. VALCARCEL y F. PINO. Inf. Quim. Anal. (1972), 25, 39 - 54.
- (6) M. VALCARCEL, M.P. MARTINEZ y F. PINO. The Analyst. in the press.
- (7) M. GARCIA VARGAS. Tesis Doctoral. Comunicación privada.
- (8) D. LUQUE. Comunicación privada.
- (9) D. HEINERT y A.E. MARTELL. Tetrahedron. (1958), 3, 49-61.
- (10) KAZUO MIYATAKE. J. Pharm. Soc. Japan (1952), 72, 1162-4.

- (11) F.J. ALLAN y G.G. ALLAN. J.Org. Chem. (1968), 23, 638-40.
- (12) WITTENBERGER. Chemis. Labor. Techn. ( Ed. 1950 ) pp. 101.
- (13) R.G.R. DACON and W.S. LINDSAY. J. Chem. Soc. (1958), 1382.
- (14) H.C. BARANY, E.A. BRAUDE y M. PIANCA. J. Chem. Soc. (1949), 1898.
- (15) J.A. MUÑOZ LEIVA y F.PINO. Inf. Quim. Anal. (1973), 27, 67-71.
- (16) W. STENSTROM y N. GOLDSMITH. J. Phys. Chem. (1926 ), 30 . 1683.
- (17) H.C. BROWN y D.H. McDANIEL. J. Amer. Chem. Soc. (1955) , 77 , 3752.
- (18) J.M. CANO PAVON. Tesis Doctoral. Anales Universidad Hispalense. Serie Ciencias nº 12 ( 1971).
- (19) A. CASTRO y J. REY PASTOR. "Elementos de matematicas" ; Madrid (1963) pp. 153.
- (20) A. RINGBON. Z. Anal. Chem. (1939) , 115 , 332.
- (21) W.J. YONDEN. "Statistical Methods for Chemists", J. Wiley and Sons, N.Y. 1951.

I N D I C EPáginaINTRODUCCION

Objeto de la Tesis	4
--------------------	---

CAPITULO I

CARACTERISTICAS DE LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO.  
COMPARACION CON LAS ACINAS DEL SALICILALDEHIDO Y PICOLINALDE-  
HIDO.

I.1 SINTESIS DE LOS REACTIVOS

I.1.1. Acina del 3-hidroxi-picolinaldehido	10
I.1.1.1. Obtención del aldehido.	10
I.1.1.2. Obtención de la acina	12
I.1.2. Acina del salicilaldehido	13
I.1.3. Acina del picolinaldehido	14

I.2. SOLUBILIDAD 15I.3. ESTUDIO ESPECTRAL

I.3.1. Espectros infrarrojos	18
I.3.2. Espectros ultravioletas en medio orgánico	20
I.3.3. Espectros ultravioletas en medio acuoso a distintos pH	22

I.4. ESTABILIDAD

I.4.1. Estabilidad en disoluciones diluidas	22
I.4.2. En presencia de oxidantes y reductores	26

	<u>Página</u>
I.4.3. Hidrólisis	26
I.5. <u>CONSTANTES DE IONIZACION</u>	
I.5.1. Procedimiento.	28
I.5.2. Resultados.	31
I.5.3. Discusión.	34
I.6. <u>ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE LA 3-OH-PAA</u>	35
I.7. <u>REACCIONABILIDAD CON LOS IONES METALICOS</u>	
I.7.1. Estudio cualitativo.	38
I.7.2. Estudio cuantitativo.	42
I.7.2.1. Técnica empleada.	42
I.7.2.2. Resultados y discusión.	43

## CAPITULO II

### DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBAKTO CON LAS ACINAS DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO, SALICILALDEHIDO Y PICOLINALDEHIDO.

II.1. <u>ESTUDIO DE LA REACCION Co(II)-3-OH-PAA EN DISOLUCION.</u>	
II.1.1. Inestabilidad de las disoluciones coloreadas.	57
II.1.2. Estequiometría del complejo en disolución.	64
II.1.3. Cálculo de la constante aparente de formación del complejo.	66

Página

II.1.4. Extracción del complejo.	69
II.1.5. Determinación de las condiciones óptimas de operación para la fotometría del cobalto.	70
II.1.6. Ley de Beer. Absortividad molar.	75
II.1.7. Seguridad y precisión del método.	79
II.1.8. Interferencias.	82
II.2. <u>ESTUDIO DE LA REACCION Co(II)-SAA EN DISOLUCION</u>	
II.2.1. Influencia del pH.	91
II.2.2. Estudio fotométrico de la reacción.	93
II.3. <u>ESTUDIO DE LA REACCION Co(II)-PAA EN DISOLUCION</u>	
II.3.1. Influencia del pH sobre la reacción.	101
II.3.2. Estudio fotométrico de la reacción.	103
II.4. <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	109

CAPITULO IIIDETERMINACION FOTOMETRICA DE NIQUEL CON LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO.

III.1. <u>FORMACION DEL COMPLEJO Ni(II)-3-OH-PAA</u>	
III.1.1. Temperatura y tiempo óptimo de calentamiento	116
III.1.2. Influencia del pH.	121
III.1.3. Estequiometría del complejo en disolución.	121

III.2. <u>DETERMINACION FOTOMETRICA DE TRAZAS DE NIQUEL.</u>	124
III.3. <u>DETERMINACION SIMULTANEA DE MEZCLAS DE NIQUEL Y COBALTO.</u>	
III.3.1. Determinación de las absortividades molares.	134
III.3.2. Método de cálculo.	136
III.3.3. Resultados y discusión.	138
<u>CAPITULO IV</u>	
<u>DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBRE CON LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO.</u>	
IV.1. <u>EDUCCION DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y LA 3-OH-PAA.</u>	
IV.1.1. Estado de oxidación del cobre	144
IV.1.2. Influencia de la temperatura.	148
IV.1.3. Extracción de las disoluciones coloreadas.	148
IV.1.4. Influencia del pH.	149
IV.1.5. Estequiometria del complejo en disolución.	152
IV.2. <u>DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBRE(I) CON LA 3-OH-PAA</u>	
IV.2.1. En medio acuoso	157

IV.2.1.1.	Cantidad óptima de reactivo	157
IV.2.1.2.	Cumplimiento de la ley de Beer.	158
IV.2.1.3.	Estudio estadístico de la precisión del método.	158
IV.2.2.	Con extracción.	161
IV.2.2.1.	Elección del extractante orgánico	161
IV.2.2.2.	Espectro y estabilidad.	162
IV.2.3.	Determinación de las condiciones óptimas de operación.	162
IV.2.3.1.	Influencia de la presencia de un reductor. Cantidad óptima del mismo	162
IV.2.3.2.	Efecto salino.	164
IV.2.3.3.	Cantidad óptima de reactivo.	164
IV.2.3.4.	Tiempo óptimo de agitación.	166
IV.2.4.	Ley de Beer. Absortividad molar.	168
IV.2.5.	Seguridad y precisión del método.	170
IV.2.6.	Interferencias.	170

## CAPITULO V

### DETERMINACION FOTOMETRICA DE MERCURIO CON LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO.

#### V.1. ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL Hg(II) Y LA 3-OH-PAA EN MEDIO ACUOSO

V.1.1.	Estudio de la inestabilidad de las disoluciones.	176
--------	--	-----

Página

V.1.2. Determinación de las condiciones óptimas de formación del complejo.	180
V.1.3. Ley de Beer. Absortividad molar.	184
V.1.4. Precisión y seguridad del método.	184
V.1.5. Estequiometría del complejo en disolución.	186
V.2. <u>ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL Hg(II) Y LA 3-OH-PAA EN MEDIO ORGANICO</u>	
V.2.1. Elección del extractante orgánico	186
V.2.2. Determinación de las condiciones óptimas de la formación del complejo.	189
V.2.3. Ley de Beer. Absortividad molar.	198
V.2.4. Precisión y seguridad del método.	198
V.2.5. Interferencias.	200

CAPITULO VIDETERMINACION FOTOMETRICA DE Zn(II) y Cd(II) CON LA ACINA DEL 3-HIDROXI-PICOLINALDEHIDO.

VI.1. <u>ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Zn(II) Y LA 3-OH-PAA</u>	
VI.1.1. Inestabilidad de las disoluciones coloreadas.	205
VI.1.2. Influencia del pH.	209
VI.1.3. Extracción del complejo.	211
VI.1.4. Estequiometría.	212



	<u>Página</u>
VI.1.5. Ley de Beer. Absortividad molar.	213
<u>VI.2. ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Cd(II) y LA 3-OH-PAA</u>	
VI.2.2. Características del complejo Cd(II)- -3-OH-PAA en medio acuoso	218
VI.2.3. Extracción del complejo Cd(II)-3-OH-PAA	223
VI.2.4. Ley de Beer. Absortividad molar.	227
VI.2.5. Precisión y seguridad del método	227
<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES</u>	230
<u>DISOLUCIONES Y REACTIVOS</u>	240
<u>APARATOS</u>	243
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	245

176-

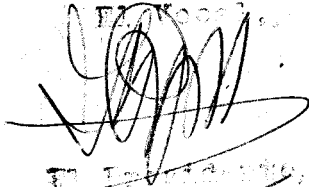
D. AMPARO GARCIA DE TORRES

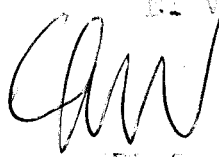
titulada "aplicaciones analíticas de la acina  
del 3-Hidroxi-Picolin'-Aldehido"-

segundo curso de la Facultad de Ciencias de

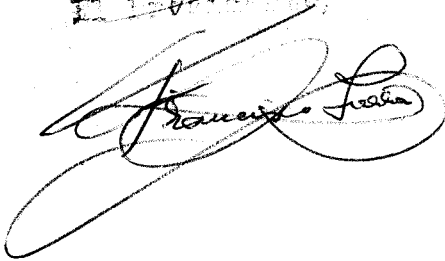
Sobresiguiente con laude

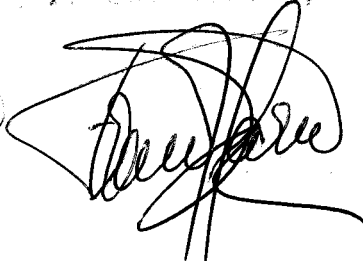
Sevilla, 18 de Noviembre 74

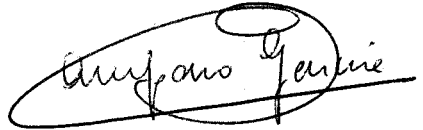
  
El Excmo. Sr. Rector

  
El Vicedecano

F. Puro

  
Francisco Lucha

  
El Secretario

  
Amparo Garcia

